Über die Synthese von 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol-Derivaten sowie Versuche zur Synthese eines polymeren 2,4,6-Triphenylphenoxy-Radikals

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von

Albrecht Schultz

aus Naumburg/Saale

Marburg/Lahn 1968

E. Symon • Offset-Druck · 355 Marburg/L. · Friedrichsstr. 3

Über die Synthese von 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol-Derivaten sowie Versuche zur Synthese eines polymeren 2,4,6-Triphenylphenoxy-Radikals

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von

Albrecht Schultz

aus Naumburg/Saale

Marburg/Lahn 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen am: 2. 5. 1968

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 5. 1968

Berichterstatter: Professor Dr. K. Dimroth

Mitberichterstatter: Professor Dr. H. Böhme

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
THEORETISCHER TEIL	1
I. Einleitung und Problemstellung	1
II. Versuche zur Darstellung eines 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenols	4
1. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-pyrylium-fluoborat	5
2. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-nitrobenzol	7
3. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin	9
4. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilinbenzoat	11
5. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilindiacetat	11
6. Versuche zur Darstellung von 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenol	14
7. Versuche zur Aufklärung des bei der "Phenolverkochung" erhaltenen Produkts	19
III. Versuche zur Darstellung eines stabilen Radikals einbindigen Schwefels	23
1. Di-[2,4,6-tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl]-disulfid	26
2. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-thiophenol und 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-thiophenol-acetat	27
3. Versuche zur Darstellung eines 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl-sulfenyl-Radikals	28

Seite

IV. Versuche zur Darstellung von Anionen- und Kationen-Radikalen durch Reduktion bzw. Oxydation von 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol 30

1. 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol 31
2. Darstellung eines Radikals durch Reduktion des 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzols 32
3. Versuche zur Darstellung eines Radikals durch Oxydation des 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzols 33

V. Bemerkung zum NMR-Verhalten der 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl-Verbindungen 34

VI. Versuche zur Darstellung von Polymeren des 2,4,6-Triphenylphenoxyls 37

Versuche zur Darstellung von 2,6-Diphenyl-4-(4'-vinylphenyl)-phenol 39

1. 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-phenol 39
2. 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-acetoxyäthyl)-phenyl]-phenol-acetat 41
3. Versuche zur Darstellung von 2,6-Diphenyl-4-(4'-vinylphenyl)-phenol 42

Versuche zur Darstellung von 2,6-Diphenyl-4-(4'-vinylphenyl)-anisol 45

1. 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-anisol 45
2. 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-acetoxyäthyl)-phenyl]-anisol 49
3. Versuch zur Darstellung von 2,6-Diphenyl-4-(4'-vinylphenyl)-anisol 50

Seite

VII. Zusammenfassung 52

EXPERIMENTELLER TEIL 54

1. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-pyrylium-fluoborat (19) 55
2. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-nitrobenzol (13) 55
3. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14) 56
4. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin-benzoat (20) 57
5. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin-diacetat (21) 57
6. Versuch zur Darstellung von 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenol (9) 58
7. Versuch zur Acetylierung der nach Versuch 6 erhaltenen Substanz 23 60
8. Versuch zur Darstellung von 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-diazonium-fluoborat (24) 60
9. Di-[2,4,6-tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl]-disulfid (10) 60
10. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-thiophenol-acetat (39) 62
11. Versuch zur Darstellung eines 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl-sulfenyl-Radikals (40) 62
12. 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol (11) 63
13. Darstellung eines Radikals durch Reduktion des 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzols 63
14. Versuche zur Darstellung eines Kationen-Radikals durch Oxydation des 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzols 64
15. 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-phenol (45) 65

Seite

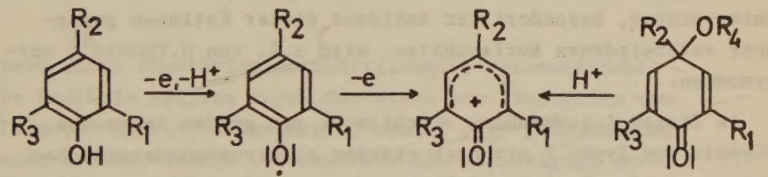
16. 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-acetoxyäthyl)-phenyl]-phenolacetat (49) 66
17. Versuche zur Darstellung von 2,6-Diphenyl-4-(4'-vinylphenyl)-phenol (46) 67
18. 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-anisol (53) 68
19. 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-acetoxyäthyl)-phenyl]-anisol (54) 70
20. Versuch zur Darstellung von 2,6-Diphenyl-4-(4'-vinylphenyl)-anisol (55) 70

Literaturverzeichnis 71

THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung und Problemstellung

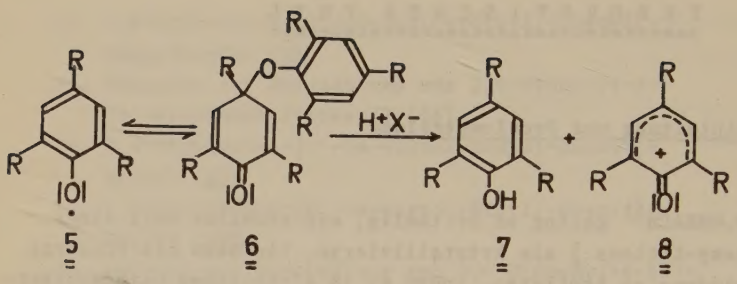
W.UMBACH[1] gelang es erstmalig, ein stabiles Salz eines Phenoxy-Kations 1 als kristallisierte, tiefblau bis schwarze Verbindung zu isolieren, indem er in 4'-Stellung methoxylierte 2,4,6-Triarylphenole (2) zunächst zu den stabilen Radikalen 3 und dann noch eine Stufe weiter oxydierte. Die gleichen Salze von Phenoxy-Kationen erhält man auch ausgehend von den entsprechenden p-Chinolen, Chinoläthern und Chinolestern (4) mit starken Säuren[1) 2)]:



2 3 1 4

$R_1, R_2, R_3 = C_6H_5$ bzw. $C_6H_4OCH_3$ $\quad R_4 = OH, OCH_3, OCOCH_3$

Damit konnte W.UMBACH eine Reaktion des Radikals 3 aufklären, die schon F.KALK[3] gefunden hatte: Die kurzzeitige tiefblaue Färbung der Perchlorsäure-Schicht, wenn man eine Lösung des Radikals 3 in Benzol mit etwa 60%iger Perchlorsäure durchschüttelt. Das Radikal 5 bzw. sein Dimeres 6 wird durch die starke Säure zu Phenol 7 und Phenoxy-Kation 8 disproportioniert:



5 6 7 8

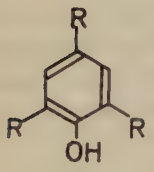
R = Arylreste

Durch die Elektronendonator-Wirkung der Alkoxygruppen in den peripheren Ringen wird die positive Ladung in 8 so weit verteilt, daß man stabile Kationen erhält, die sich durch große Reaktionsfähigkeit gegenüber Nucleophilen auszeichnen. Ihre genaue Untersuchung, besonders der Ambidenz dieser Kationen gegenüber verschiedenen Nucleophilen, wird z.Z. von H.THOMAS[4] vorgenommen.

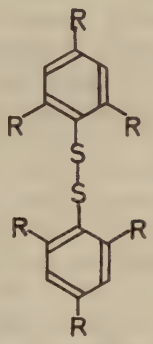
In diesem Zusammenhang erschien es von großem Interesse, Phenole vom Typus 7 mit noch stärker elektronendonatorischen Gruppen in den peripheren Ringen darzustellen. Hierzu sollte das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenol (9) als erstes synthetisiert und näher untersucht werden.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, zu prüfen, ob durch die Einführung der Dimethylamino-Gruppen in das 1,3,5-Triphenylbenzol-System stabile Radikale einbindigen Schwefels zu erhalten sind. Ermuntert durch die außerordentliche Beständigkeit des 2,4,6-Triphenylphenoxyls[3] versuchte schon G.OOSTERLOO[5] an 2,4,6-Triphenylphenyl-Schwefel-Verbindungen die Darstellung stabiler Schwefelradikale, jedoch ohne Erfolg. Die Dimethylamino-Substituenten sollten den Resonanzstabilisierungs-Effekt erhöhen. Als Ausgangsverbindung

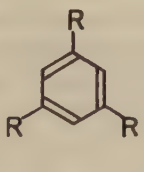
hierfür konnte ich das Di-(2,4,6-tris-(4'-dimethylamino-phenyl)-phenyl)-disulfid (10) darstellen.



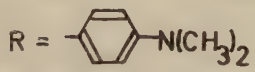
9



10



11

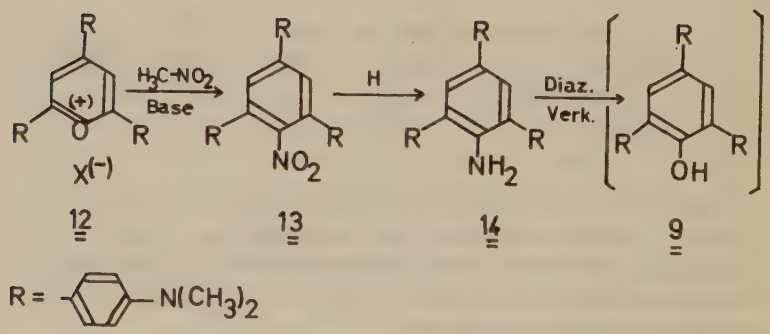


Weitere durch Dimethylamino-Substituenten resonanzstabilisierte Radikale sollten durch Oxydation bzw. Reduktion von 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol (11) gewonnen und untersucht werden; hierzu war zunächst die Darstellung der Verbindung 11 erforderlich.

Schließlich war mir noch die Aufgabe gestellt, einen Weg zur Synthese eines Polymeren des von K.DIMROTH und Mitarbeitern[3] erstmals beschriebenen 2,4,6-Triphenylphenoxyls zu finden. Hiermit wurde angestrebt, das Redoxgleichgewicht zwischen 2,4,6-Triphenylphenol und 2,4,6-Triphenylphenoxyl für Austauschreaktionen auf Säulen zugänglich zu machen. Es sollte also ein schwerlösliches Harz von hohem Molekulargewicht erhalten werden, dessen Grundgerüst mit möglichst vielen Triphenylphenol-Substituenten besetzt ist.

II. Versuche zur Darstellung eines 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenols (9)

Für die Synthese des Phenols 9 wurde der Weg über das Pyryliumsalz 12 gewählt, das durch Nitromethan in die Nitroverbindung 13 , durch Reduktion in das Anilin 14 und dann in der üblichen Weise durch Diazotierung und Verkochen in das Phenol 9 überführt werden sollte:

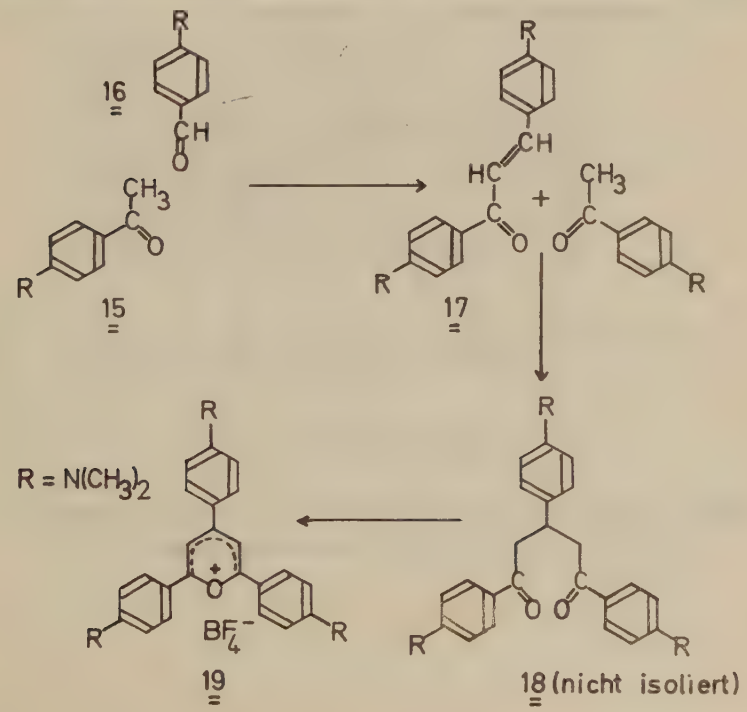


Die Basizität der Dimethylamino-Reste in den peripheren Ringen verändert das chemische Verhalten der Verbindungen 12, 13, 14 und 9 so wesentlich, daß jeder einzelne Schritt besonders ausgearbeitet werden mußte. Tatsächlich zeigte es sich, daß die Stufe 14 → 9 hier offenbar ganz anders verläuft, als ich erwartet hatte. Schon das Pyryliumsalz 12, das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-pyrylium-perchlorat oder das -fluoborat (19) zeichnet sich durch ungewöhnliche Eigenschaften aus. Es ist selbst tieffarben und löst sich mit intensiv

blauer Farbe, wie schon sein Entdecker M.WITZINGER[6] gefunden hat.

1. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-pyrylium-fluoborat (19)

Zur Darstellung des für unsere Zwecke besser geeigneten Tetrafluoborats 19 kondensiert man 1 Mol 4-Dimethylaminobenzaldehyd (16) mit 2 Mol 4-Dimethylaminoacetophenon (15). Die Reaktion führt zunächst zum Chalkon 17, das man isolieren kann, dann über eine Michaeladdition zum 1,5-Diketon 18, das in saurer Lösung unter Abspaltung eines Hydridions in das tiefblaue sehr stabile Pyryliumsalz übergeht. Acceptor für das Hydridion dürfte das Chalkon 17 sein, wie A.T.BALABAN[7] in anderen Fällen hat feststellen können. Ich selbst habe den Verlauf dieser Synthese nicht im einzelnen untersucht, zumal sie mit 45% in befriedigender Ausbeute verläuft:



Mit 40%iger Fluoborwasserstoffsäure erhielt ich das Salz 19 in sehr schönen, metallisch glänzenden flachen Prismen.

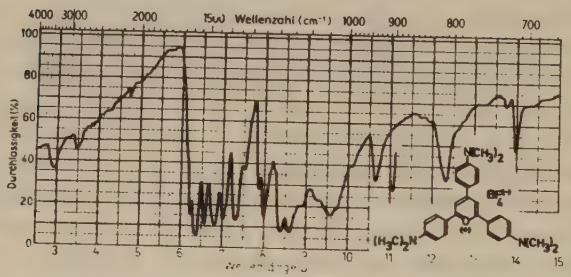


Abb.1 IR-Spektrum des 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-pyrylium-fluoborats (19) (in KBr)

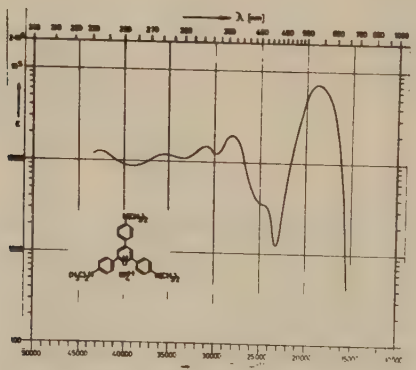


Abb.2 UV-Spektrum des 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-pyrylium-fluoborats (19) (in Methylalkohol)

2. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-nitrobenzol (13)

Mit Hilfe der folgenden, von K.DIMROTH und Mitarbeitern[8] gefundenen Reaktion, die in ihrer Vielfalt zur Synthese aromatischer Verbindungen kaum zu übertreffen ist, gelang mir nach einigen Vorversuchen auf dem üblichen Weg die Darstellung der Nitroverbindung 13, als ich zu der Lösung des Pyryliumsalzes in Nitromethan eine Lösung von Kalium-tert-butylat in tert-Butanol zutropfte. Die zunächst tiefviolette Lösung färbt sich hierbei tiefrot. Die vom Kaliumfluoborat abfiltrierte heiße Lösung wurde zur Ausfällung der Nitroverbindung mit Wasser versetzt; das erhaltene Produkt läßt sich durch Chromatographie und Umkristallisieren (Isopropanol) reinigen, worauf das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-nitrobenzol in feinen gelben Nadeln vorliegt.

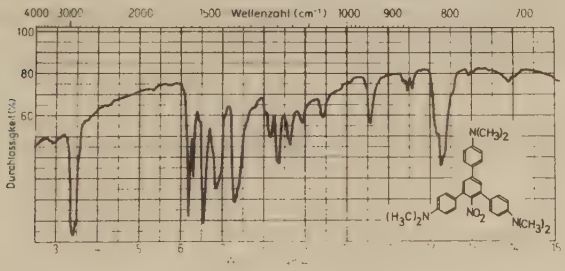


Abb.3 IR-Spektrum des 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-nitrobenzols (13) (in Nujol)

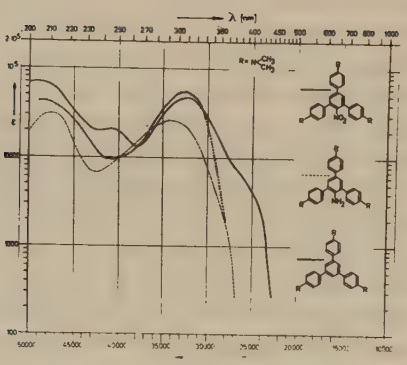


Abb.4 UV-Spektrum von 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-nitrobenzol (13), 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14) und 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol (11) (in Methylalkohol)

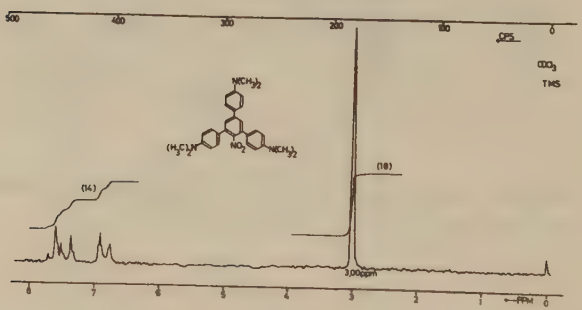


Abb.5 NMR-Spektrum von 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-nitrobenzol (13)

Die Nitromethankondensation mit Pyryliumsalzen wird allgemein so eingeleitet, daß ein dem Pyrylium-Sauerstoff benachbartes Kohlenstoffatom nucleophil von einem Nitromethyl-Anion $[H_2\bar{C}\text{-}NO_2]^-$ angegriffen wird. Im 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-pyrylium-Kation dürfte durch die 3 tertiären Stickstoffatome die positive Ladung derart über das Gesamtmolekül verteilt sein, daß die starke Base $[H_2\bar{C}\text{-}NO_2]^-$ gerade noch am zentralen Ring nucleophil angreifen kann, während die Basizität von prim. Aminen (bzw. Ammoniak) und Phosphinen dazu offenbar nicht mehr ausreicht. Diese Stoffe reagieren ja bekanntlich mit vielen anderen Pyryliumsalzen unter Bildung der entsprechenden Pyridin- oder Phosphorin-Verbindungen[9]. Bei Versuchen zur Umsetzung des Pyryliumsalzes 19 sowohl in wässriger Ammoniumcarbonat-Lösung als auch in alkoholischem Ammoniak konnte ich jedoch stets nur die Ausgangsverbindung 19 zurückgewinnen. N.GREIF, der eine Reihe verschieden substituierter Pyryliumsalze zu den entsprechenden Phosphorinen umsetzte[10], versuchte vergeblich mit Trimethylol-Phosphin eine entsprechende Reaktion am Pyryliumsalz 19.

3. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14)

Die Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe 13 → 14 gelang mir, als ich das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-nitrobenzol in Dioxan mit Raney-Nickel bei 50°C unter ca. 100 Atm. Druck 24 Stunden mit Wasserstoff reagieren ließ. Das Amin 14 ist in Dioxan viel schwerer löslich als die Nitroverbindung, sodaß sie teilweise zusammen mit dem Katalysator im festen Rückstand verbleibt. Durch Lösen in Eisessig kann man die relativ stark basische Verbindung aber leicht abtrennen. Aus Ligroin wurde das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin schließlich in feinen Nädelchen mit dem

Schmelzpunkt 213/214°C erhalten.

Da die nachfolgenden Schritte völlig anders verliefen, als ich es erwartet hatte, legte ich besonderen Wert auf die genaue Charakterisierung der erhaltenen Substanz. Besonders

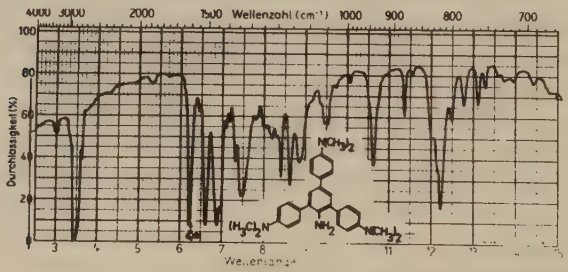


Abb.6 IR-Spektrum von 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14) (in Nujol)

Das UV-Spektrum des 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilins befindet sich in Abb.4.

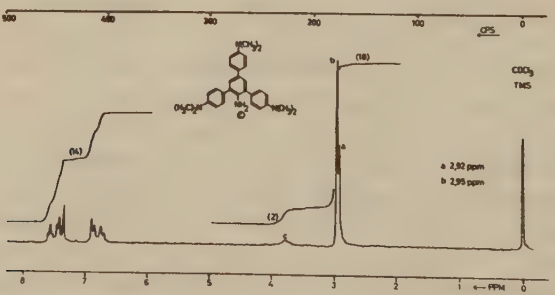


Abb.7 NMR-Spektrum von 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14)

wichtig war, zu entscheiden, ob bei der Hydrierung keine Entmethylierung stattgefunden hatte; ein nicht ganz erwartetes NMR-Spektrum gab Anlaß zu dieser Überlegung. Es ist bekannt, daß die katalytische Hydrierung zu einer Entmethylierung führen kann[11]. Die C,H,N - Analyse kann hierüber keine ausreichende Auskunft geben, da die berechneten Werte für die Verbindung mit einer Methylgruppe weniger ziemlich nahe bei denen der C_{30}-Verbindung 14 liegen. Dies zeigt die Gegenüberstellung der C,H,N - Daten:

	$C_{30}H_{34}N_4$			$C_{29}H_{32}N_4$		
Ber.	C 79,96	H 7,61	N 12,61	C 79,78	H 7,39	N 12,83

Ich habe daher sowohl ein Benzoat als auch ein Acetat von 14 hergestellt.

4. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin-benzoat (20)

Zu seiner Herstellung wurde das Reduktionsprodukt 14 in Pyridin gelöst und mit Benzoylchlorid behandelt. Nach Eingießen des Reaktionsgemisches in Eiswasser fällt ein Öl an, aus dem durch Chromatographie und Umkristallisieren (Isopropanol) farblose Prismen vom Schmelzpunkt 235°C isoliert werden können.

5. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin-diacetat (21)

Das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14) wurde mit Eisessig und Natriumacetat gekocht, schließlich auf Eis gegossen und neutralisiert. Der anfallende Niederschlag wurde chromatographiert und umkristallisiert (Isopropanol).

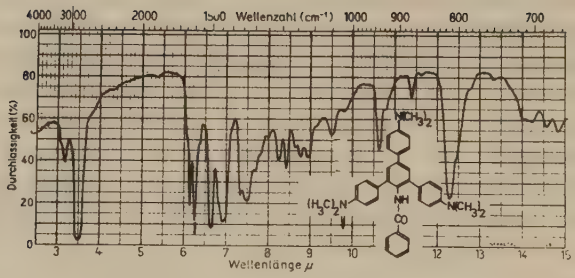


Abb.8 IR-Spektrum von 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin-benzoat (20) (in Nujol)

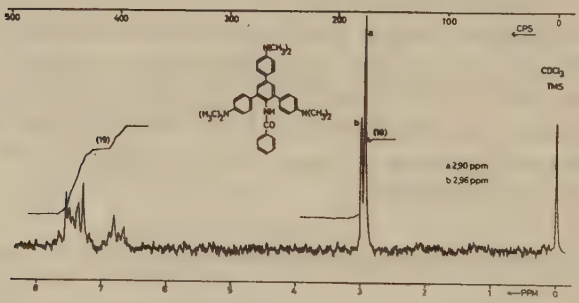


Abb.9 NMR-Spektrum von 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin-benzoat (20)

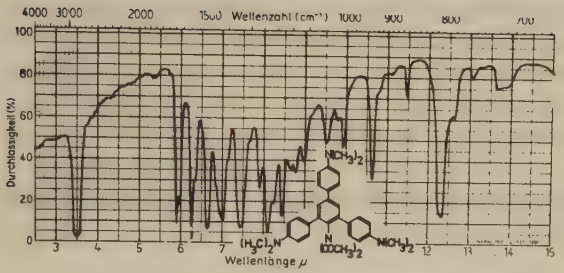


Abb.10 IR-Spektrum von 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin-diacetat (21) (in Nujol)

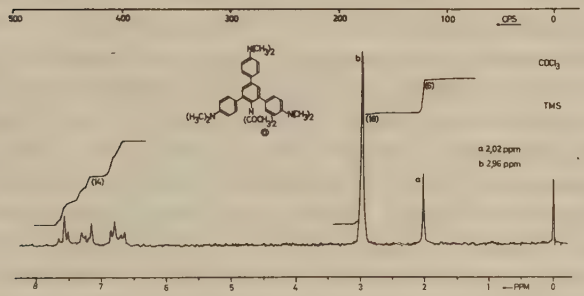


Abb.11 NMR-Spektrum von 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin-diacetat (21)

Die reine Verbindung schmilzt bei 244°C. Die Analyse und das NMR-Spektrum zeigen, daß beide Wasserstoffatome der

Aminogruppe durch Acetatreste ersetzt werden. Das ist in dieser Stoffklasse nichts Ungewöhnliches, obwohl man dies wegen der sterischen Behinderung der Aminogruppe durch die Phenylreste in o- und o'-Stellung nicht erwarten sollte. Auch das 2,4,6-Tris-(4'-methoxyphenyl)-anilin konnte ich zum Diacetat (22) acetylieren (s.Abb.22).

6. Versuche zur Darstellung von 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenol (9)

Die primäre Aminogruppe des 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilins (14) sollte gegen die Hydroxylgruppe durch Diazotierung und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung in Schwefelsäure ausgetauscht werden. Die Diazotierung erfolgte in Eisessig-Schwefelsäure bei 0-5°C. Hierbei färbt sich das Reaktionsgemisch tiefrotbraun; organische Lösungsmittel werden durch Proben dieses Gemisches tiefblau gefärbt. Die Diazoniumsalz-Lösung wurde in kochende 40%ige Schwefelsäure eingerührt; das Verkochungsprodukt bleibt aufgrund seiner hohen Basizität in Lösung, was sich wahrscheinlich auf diese ganze Reaktion ungünstig auswirkt. Nach Neutralisieren mit 2n Natronlauge wird ein bräunlichgelbes Rohprodukt erhalten, das ich auf einer Aluminiumoxid-Säule in Benzol-Essigsäureäthylester auftrennen konnte. Das isolierte Produkt fällt in gut ausgebildeten farblosen, später gelblichen Nadeln an (Ligroin oder Isopropanol), die in einem Temperaturbereich von 191-196°C schmelzen. Die Kristalle erwiesen sich nach dünnschicht-chromatographischer Überprüfung als rein.
Da die erhaltenen Analysen-Ergebnisse nicht dem erwarteten 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenol (9) entsprechen und schlecht zu deuten sind, wurden mehrere Analysen ausgeführt:

Phenol 9 $C_{30}H_{33}N_3O$ (451,6)

Ber. C 79,78 H 7,37 N 9,31

Verkochungsprodukt 23

Gef.	C 78,90	H 7,65	N 12,13
	C 78,94	H 7,50	N 12,12
	C 79,12	H 7,56	N 12,14
	C 79,5	H 7,51	N 12,10

Ein Gehalt von ca. 12% Stickstoff läßt auf die Anwesenheit von 4 Stickstoffatomen im Molekül schließen, wie es beim 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14) der Fall ist; die Annahme, es liege die unveränderte Ausgangsverbindung 14 vor, kann aber nicht bestätigt werden. Dies zeigt zunächst ein Vergleich der IR-Spektren:

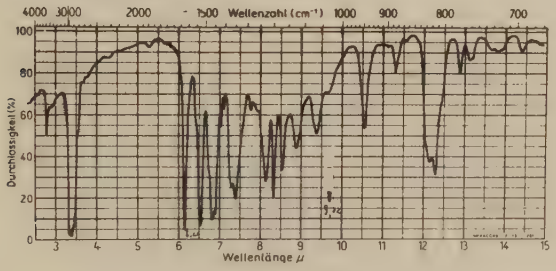


Abb.12 IR-Spektrum des bei der "Phenolverkochung" erhaltenen Produkts 23 (in Nujol)

Das IR-Spektrum des erhaltenen Produkts 23 zeigt bei 2,85μ eine für aromatisches Hydroxyl typische Bande, nicht aber

die Doppelbande des primären aromatischen Amins bei 3μ .

Im Gegensatz zu Anilin 14 läßt sich Produkt 23 in Benzol mit einer alkalischen Lösung von Kaliumhexacyanoferrat-III umsetzen, wobei sich die organische Phase blaugrün färbt; das Vorliegen eines Radikals in dieser Lösung kann mit Hilfe der Elektronenspinresonanz nachgewiesen werden:

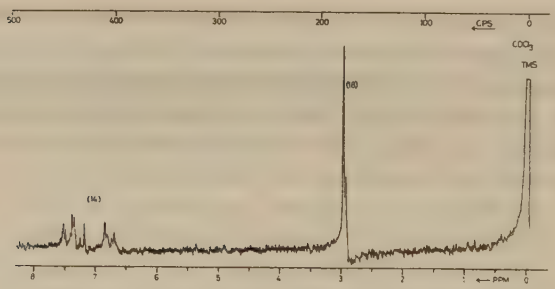


Abb.13 NMR-Spektrum des bei der "Phenolverkochung"erhaltenen Produkts 23

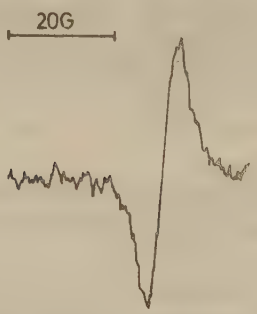


Abb.14 ESR-Spektrum eines durch Oxydation von Produkt 23 mit alkalischer $K_3\left[Fe(CN)_6\right]$-Lösung in Benzol erhaltenen Radikals

Es war nicht zu bestätigen, daß das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14) bei der Diazotierung in größerem Umfang unverändert bleibt. Andere Umsetzungen dieses Anilins 14 (s.S. 26 und 31), die nur über die Stufe des Diazonium-Kations 25 denkbar sind, konnten erfolgreich und in befriedigenden Ausbeuten durchgeführt werden. Besonders geht aus den Dünnschichtchromatogrammen der Rohprodukte dieser Umsetzungen hervor, daß sie praktisch kein Ausgangsanilin 14 mehr enthalten.

Massenspektrometrisch ergibt sich für Produkt 23 das Molekulargewicht 450; für ein 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenol (9) wurde 451 berechnet.

Aus Produkt 23 sollte durch Kochen mit Acetanhydrid/Natriumacetat ein Acetat erhalten werden. Die Analysenwerte des hierbei schließlich isolierten gelben Produkts weichen jedoch ebenfalls von den für ein 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenol-acetat (26) berechneten Werten ab und sind schlecht zu deuten.
(Ber. für 26 (493,62) : C 77,86 H 7,15 N 8,51)

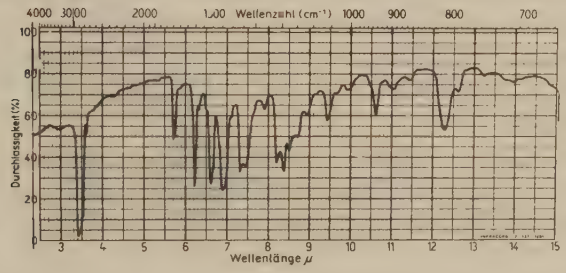


Abb.15 IR-Spektrum des aus 23 hervorgegangenen Acetylierungsprodukts (in Nujol)

Der Versuch zur Darstellung des Phenols 9 verläuft also ganz sicher nicht in der gewünschten Richtung. Durch folgende Variationen sollte der Reaktionsverlauf günstig beeinflußt werden:

a) Verkochen unter milderen Bedingungen:

Die in der üblichen Weise hergestellte tiefrotbraune 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-diazoniumsalz-Lösung wurde in heiße Phosphorsäure eingerührt. In einem anderen Versuch setzte ich diese Diazoniumsalz-Lösung einer verdünnten Säure zu und erhitzte erst dann langsam zum Sieden.

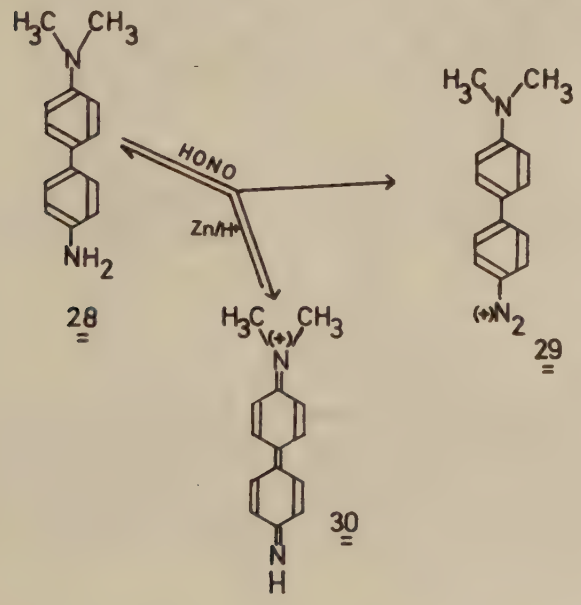
b) Verkochen nach Isolierung des Diazoniumsalzes in Substanz:

Es sollte zunächst durch Diazotieren mit Äthylnitrit in Chloroform das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-diazoniumfluoborat (27) in Substanz erhalten werden[12]. Zu diesem Zweck wurde das in Chloroform gelöste Amin 14 unter Feuchtigkeitsausschluß mit ätherischer HBF_4 versetzt; sodann tropfte ich unter Eiskühlung eine Äthylnitrit-Lösung hinzu, worauf sich aus der blaugefärbten Lösung ein gelber Niederschlag abscheidet. Dieser ist wasser- und aufgrund seines hygroskopischen Verhaltens auch luftempfindlich. Der Niederschlag wurde unter Stickstoff abfiltriert und nach Auflösen in Dimethylsulfoxid wie üblich in kochende Schwefelsäure eingerührt.

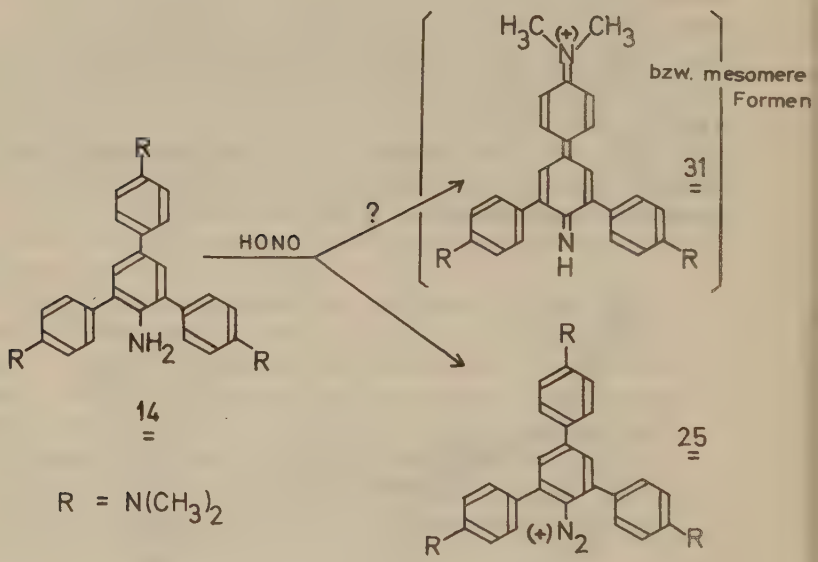
Die aus den Versuchen a und b nach dem Verkochen erhaltenen Lösungen wurden neutralisiert; die hierbei isolierten Produkte sind jedoch mit dem beschriebenen Produkt 23 identisch. Kocht man das nach Versuch b erhaltene feste Diazotierungs-Produkt nach SMITH et al.[13] in Eisessig, so erhält man eine Substanz, die mit dem durch Acetylierung von 23 mittels Acetanhydrid gewonnenen Produkt identisch ist.

7. Versuche zur Aufklärung des bei der "Phenolverkochung" erhaltenen Produkts 23

Aus dem Analysenbefund kann geschlossen werden, daß der Stickstoff der 1-ständigen Aminogruppe von Verbindung 14 im Molekül verblieben ist. Das ist durchaus möglich, wenn die salpetrige Säure aufgrund ihres Redoxpotentials unter den Bedingungen der Diazotierungsreaktion das Amin oxydiert. Eine derartige Oxydation konnten MATRKA und NAVRATIL[14] bei einem chemisch sehr ähnlichen System, am N,N-Dimethylbenzidin (28),feststellen. Sie wiesen nach, daß sich dieses Benzidin 28 bei der Diazotierung zu 80% zum Diazonium-Kation 29 umsetzt, zu maximal 20% aber von der salpetrigen Säure zu einem Immin-Imonium-Kation 30 oxydiert wird.

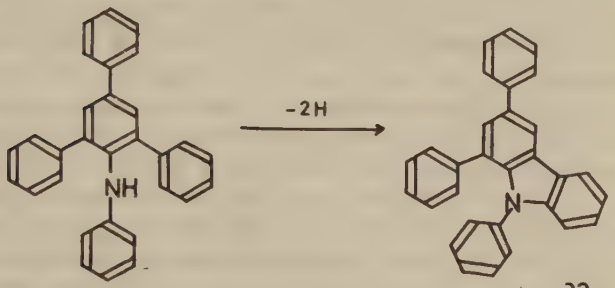


Durch Reduktion mit Zink konnten die Autoren das N,N-Dimethylbenzidin (28) wieder zurückgewinnen. Entsprechend könnte angenommen werden, daß auch bei meinem System eine solche Oxydation erfolgt, also ein Analoges des Wursterschen Salzes entsteht:

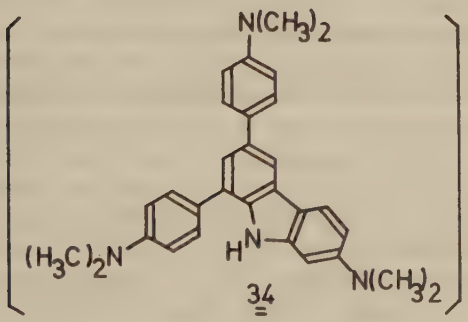


Ein Befund von K.SCHROMM[15], wonach sich N-Phenyl-2,4,6-Triphenyl-anilin (32) oxydativ zum 1,3,9-Triphenyl-carbazol (33) umsetzt, ermuntert zu der Annahme, daß sich auch aus dem Anilin 14, vielleicht über das Immin-Imonium-Kation 31, eine Carbazolverbindung 34 bilden könnte. Eine

derartige Umsetzung sollte durch die Dimethylamino-Substituenten begünstigt sein. Einige Eigenschaften des diskutierten Produkts 23 lassen sich mit einer Struktur 34 in Einklang bringen: Die IR-Bande bei 2,85 μ, die Radikalbildung durch Oxydation und die elementare Zusammensetzung (Ber. für 34, $C_{30}H_{32}N_4$: C 80,32 H 7,19 N 12,49), wenn



32 33



34

man berücksichtigt, daß bei Carbazolverbindungen offenbar allgemein niedrigere C-Werte gefunden werden[15]. Gegen eine Carbazolstruktur spricht aber das Molekulargewicht 450 (Ber. für 34 : 448). Weiterhin müßte aus 34 ein Acetat $C_{30}H_{34}N_4O$ (Ber. C 78,33 H 6,99 N 3,26) zu erhalten sein.

Klarheit sollte schließlich die Reduktion von Produkt 23 bringen. Es wurde in Eisessig gelöst und mit Zink-Staub behandelt. Aus dem Dünnschichtchromatogramm des hierbei erhaltenen Rohprodukts geht hervor, daß sich Produkt 23 zwar umgesetzt hat, aber kein 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14) entstanden ist, wie es von einer Immin-Imonium-Verbindung 31 erwartet wurde. Im Zusammenhang mit der diskutierten Carbazol-Verbindung 34 kann nur gesagt werden, daß durch Reduktion unter diesen Bedingungen ein Carbazolring nicht geöffnet wird, eine Verbindung 34 also - im Gegensatz zum obigen Befund - mit Zink/Eisessig unverändert geblieben wäre. - Auch die saure Lösung, die nach der Diazotierung des 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilins (14) vorliegt, wurde mit Zink-Staub behandelt; dabei entfärbt sich die zuvor tiefrotbraune Lösung. Nach Abfiltrieren vom Zink wurde mit 2n Natronlauge ausgefällt. Aus dem Dünnschichtchromatogramm dieses Rohprodukts geht hervor, daß es praktisch kein Amin 14 enthält. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Benzol-Essigsäureäthylester aufgetrennt. Sollte sich vor der Reduktion in der tiefrotbraunen Lösung ein Kation 31 befunden haben, so wäre das Amin 14 zurückgewonnen worden; es wird aber in ca. 20%iger Ausbeute das 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol (11) erhalten. Es ist identisch mit der Verbindung, die ich durch Behandeln des tiefrotbraunen Diazotierungsreaktions-Gemisches sowohl mit unterphosphoriger Säure (s.S.31) als auch mit Methylalkohol erhielt. Bei der Reaktion mit Methylalkohol hatte ich die Bildung eines 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl-methyl-äthers angestrebt.

Um zu einem Anhaltspunkt über mögliche andere, während der Diazotierungsreaktion entstehende Oxydationsprodukte des 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilins (14) zu gelangen, behandelte ich bei Zimmertemperatur die Lösung des Amins 14 in Benzol mit Bleidioxid und Bleitetrabenzoat. Während das Amin auch nach 3-stündigem Rühren mit Bleidioxid unverändert bleibt, setzt es sich mit dem löslichen Bleitetrabenzoat rasch um; jedoch ist nach kurzer Reaktionsdauer aus der Benzol-Lösung nur eine schwarze Schmiere zu isolieren, die nach dem Dünnschichtchromatogramm aus unübersichtlich vielen Oxydationsprodukten zusammengesetzt ist.

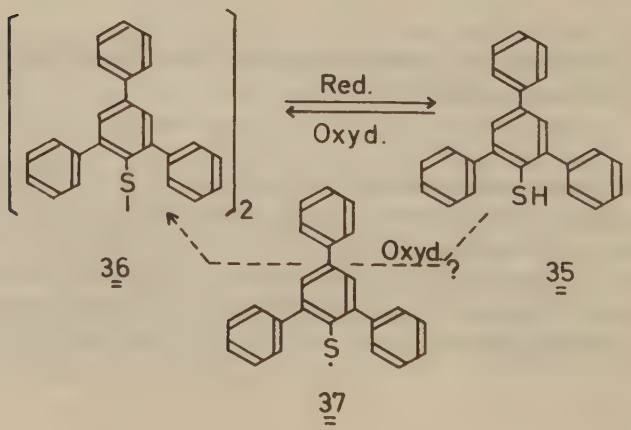
Es war nicht möglich, den Reaktionsweg, den das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl-diazonium-Kation bei der "Phenolverkochung" nahm, aufzuklären. Da sich auf diesem Wege nicht das angestrebte 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenol (9) isolieren ließ, mußte jedenfalls auch von dem Vorhaben, stabile Salze des 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenoxy-Kations darzustellen, abgesehen werden.

III. Versuche zur Darstellung eines stabilen Radikals einbindigen Schwefels

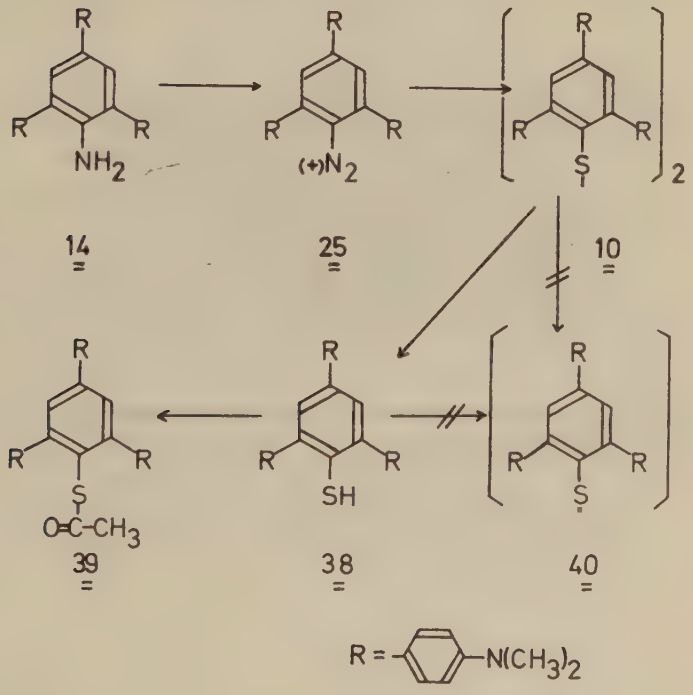
Versuche zur Darstellung von Radikalen des einbindigen Schwefels, Sulfenyl-Radikale genannt, werden in der Literatur vielfach beschrieben[5) 16-27)]. Die Existenz eines Sulfenyl-Radikals C_6H_5-S· konnte von U.SCHMIDT und Mitarbeitern[20)] erstmals bewiesen werden. Alle bisher bewiesenen Radikale waren jedoch nur unter besonderen Bedingungen,

vor allem bei meist sehr tiefen Temperaturen haltbar. W.RUNDEL und K.SCHEFFLER[26] konnten nach UV-Bestrahlung von Lösungen des 2,4,6-Tri-tert-butyl-thiophenols ein bei Raumtemperatur längere Zeit beständiges Radikal nachweisen und die Beteiligung des Schwefels am Radikalzustand ermitteln. G.OOSTERLOO[5] versuchte schließlich, die Möglichkeiten mesomerer und sterischer Radikalstabilisierung am 1,3,5-Triphenylbenzol-System zur Darstellung beständiger Sulfenyl-Radikale heranzuziehen. Hierzu stellte er zunächst das 2,4,6-Triphenylthiophenol (35) und das Di-(2,4,6-triphenylphenyl)-disulfid (36) dar. Es gelang ihm jedoch nicht die Oxydation von 35 bzw. die Sprengung der Disulfidbindung in 36 zu einem stabilen Radikal 37; es konnte lediglich festgestellt werden, daß die Oxydation des Thiophenols 35 augenblicklich zum Disulfid 36 führt.

Durch Einführung von Dimethylamino-Gruppen in die 4'-Stellungen der peripheren Phenylkerne des 1,3,5-Triphenylbenzol-Systems sollte nun versucht werden, unter Berücksichtigung der im Vergleich zum Sauerstoff geringeren Elek-



tronegativität des Schwefels den mesomeren Stabilisierungseffekt zu erhöhen. Zur Darstellung der hierfür benötigten Schwefelverbindungen eignet sich die schon von G.OOSTERLOO[5] erfolgreich angewandte Reaktion einer Diazoniumsalz-Lösung mit SO_2/Eisessig in Gegenwart von Kupfer-I-chlorid[27], die als Modifikation einer Sandmeyerschen Reaktion anzusehen ist. Es konnte also das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14), dessen Darstellung auf S.9 beschrieben wird, für die Gewinnung des Di-[2,4,6-tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl]-disulfids (10) herangezogen werden.



1. Di-[2,4,6-tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl]-disulfid (10)

Das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14) wurde in Eisessig/Salzsäure mit Natriumnitrit zunächst diazotiert. Eine nebenher bereitete Lösung von Schwefeldioxid in Eisessig wurde sodann mit einer Kupfer-II— chlorid - und schließlich mit der Diazoniumchlorid - Lösung versetzt. Aus diesem Reaktionsgemisch konnte nach mehrtägigem Stehen ein gelbes Rohprodukt ausgefällt werden, aus dem sich durch mehrmaliges Umkristallisieren (Benzol/Ligroin) das Disulfid 10 in gelben Nadeln isolieren läßt.

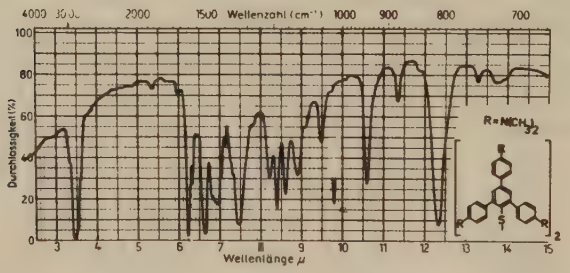


Abb.16 IR-Spektrum von Di-[2,4,6-tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl]-disulfid (10) (in Nujol)

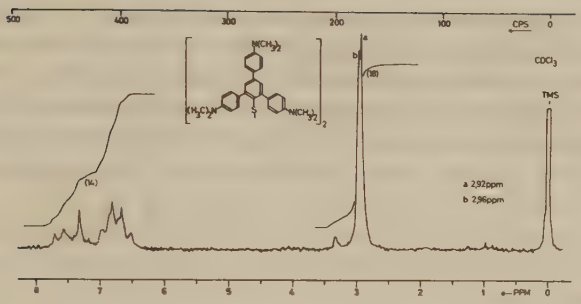


Abb.17 NMR-Spektrum von Di-[2,4,6-tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl]-disulfid (10)

2. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-thiophenol (38) und 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-thiophenol-acetat (39)

G.OOSTERLOO konnte das Disulfid 36 quantitativ mit Zinkstaub in Eisessig zum Thiophenol 35 reduzieren. Entsprechend setzte ich das Disulfid 10 mit Zink/Eisessig um, konnte aber aus dem durch Neutralisieren schließlich ausgefällten Rohprodukt keine einheitliche Substanz isolieren. Offenbar ist das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-thiophenol (38) an der Luft nicht beständig. Es ist durchaus denkbar, daß wegen des elektronendonatorischen Effekts der Dimethylamino-Substituenten das Thiophenol 38 durch den Luftsauerstoff sehr leicht wieder zum Disulfid 10 oxydiert wird. Das Vorliegen des 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-thiophenols in Lösung ist aber durch die Darstellung des Thiophenolace-

tats 39 erwiesen. Ich erhielt es, indem ich zunächst das Disulfid 10 in Eisessig mit Zink reduzierte und nach dem Abfiltrieren vom Zink mit Pyridin/Acetylchlorid kochte. Nach Einrühren in Eiswasser und Umkristallisieren (Ligroin) fällt das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-thiophenolacetat (39) in gelben Nadeln an.

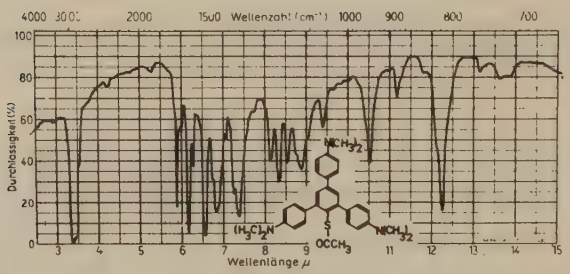


Abb.18 IR-Spektrum von 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-thiophenolacetat (39) (in Nujol)

3. Versuche zur Darstellung eines 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl-sulfenyl-Radikals (40)

Zur homolytischen Sprengung von Disulfidbindungen unter vorübergehender Ausbildung der entsprechenden Schwefelradikale läßt sich die Energie des UV-Lichtes heranziehen[20]. Ich bestrahlte daher eine Lösung des Disulfids 10 in Benzol

mit einer UV-Labor-Tauchlampe (2540 Å). Es sollte eine Verschiebung der Lichtabsorption der gelblichen Lösung zu erwarten sein, wenn sich bei dieser Bestrahlung ein stabiles Radikal 40 ausbildet. Jedoch war weder eine optische Veränderung der Lösung noch ESR-spektroskopisch ein Signal festzustellen.

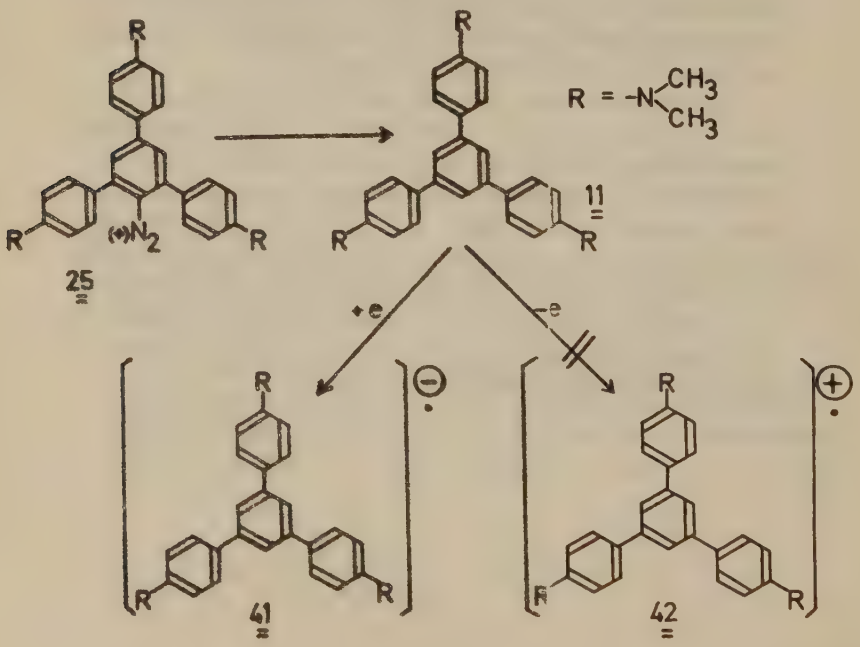
Aufgrund der beobachteten leichten Oxydierbarkeit des Thiophenols 38 zum Disulfid sollte in einer Lösung des Thiophenols Radikalcharakter feststellbar sein, da angenommen werden kann, daß sich bei dieser Oxydation primär ein Schwefelradikal bildet. Es wurde eine Lösung des Disulfids 10 mit Zink/Wasser behandelt und schließlich im ESR-Spektrum gemessen. Das Vorliegen eines Radikals ist jedoch auch so nicht nachweisbar, auch nachdem der Thiophenol-Lösung einige Bläschen Luft bzw. ein wenig Triphenylphenoxyl zugesetzt worden waren.

Beim Schütteln einer alkalischen Kaliumhexacyanoferrat-III-Lösung mit einer Lösung des aus der Reduktion von Disulfid 10 mit Zink/Eisessig hervorgehenden Rohprodukts ist keinerlei Farbeffekt festzustellen.

Nachdem also auch auf dem hier eingeschlagenen Wege keine stabilen Radikale einbindigen Schwefels zu erhalten sind, bestätigt sich weiterhin die Auffassung von U.SCHMIDT[23], der stabile Sulfenylradikale deshalb für wenig wahrscheinlich hält, weil einer der stabilisierenden Faktoren, die sterische Hinderung, infolge der grösseren Kovalenzradien der Elemente in der 2. Periode des Periodensystems wegfallen muß, die üblichen raumerfüllenden Substituenten also nicht mehr zu einer die Dimerisierung hindernden Abschirmung führen.

IV. Versuche zur Darstellung von Anionen- und Kationen-Radikalen durch Reduktion bzw. Oxydation von 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol (11)

Durch Einführen der Dimethylamino-Substituenten in die 4'-Stellungen der peripheren Phenylkerne von 1,3,5-Triphenylbenzol sollten aufgrund der Beteiligung freier Stickstoffelektronenpaare an der Gesamtmesomerie besonders günstige Resonanzstabilisierungs-Bedingungen bei den darzustellenden Radikalen 41 und 42 gegeben sein. Die Ausgangsverbindung, das 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol (11), hatte ich erhalten, als ich die saure Lösung von 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-diazoniumsalz mit Zinkstaub behandelte (s.S.22); für präparative Zwecke wird jedoch unterphosphorige Säure empfohlen[28].



Zur Oxydation der Verbindung 11 zu einem Kationen-Radikal sollte zunächst das Silberperchlorat herangezogen werden, mit dem P.SMEJTEK et al.[29] aus N,N,N',N'-Tetramethylbenzidin ein luftbeständiges Kationen-Radikal erhielten. Zur Reduktion von Verbindung 11 zum Anionen-Radikal erschien eine Legierung von Kalium und Natrium geeignet, die F.W.STEUBER[30] erfolgreich zur Darstellung von Anionen-Radikalen des Phosphorins anwenden konnte.

1. 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol (11)

Das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14) wurde wie auf Seite 14 beschrieben diazotiert und in eine Lösung der unterphosphorigen Säure eingerührt. Unter der Katalysatorwirkung eines Kupfer-II-Salzes und durch Erhitzen tritt allmählich Stickstoffentwicklung und eine Entfärbung der vorher rotbraunen Lösung ein. Nach Ausfällen durch Neutralisation, Reinigen an Kieselgel und Umkristallisieren (Ligroin) liegt das 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol in farblosen Blättchen vor.

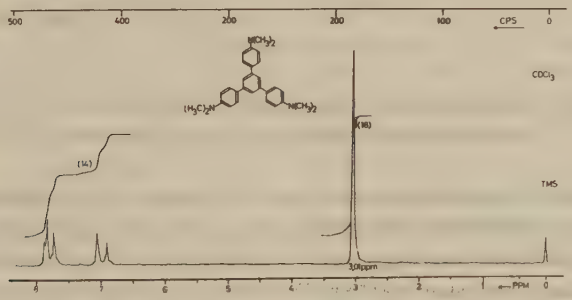


Abb.19 NMR-Spektrum von 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol (11)

2. Darstellung eines Radikals durch Reduktion des 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzols (11)

Eine Lösung von 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol in Tetrahydrofuran wurde in einem ESR-Meßröhrchen unter Luftausschluß mit einer Kalium-Natrium-Legierung geschüttelt, wobei eine tiefviolette Farbe auftritt, was bereits auf die Bildung eines Radikals in größerer Konzentration schließen ließ und durch ein starkes ESR-Signal bestätigt wurde. Dieses Signal läßt sich nicht zu einer Feinstruktur auflösen; eine solche ist nur schwach angedeutet.

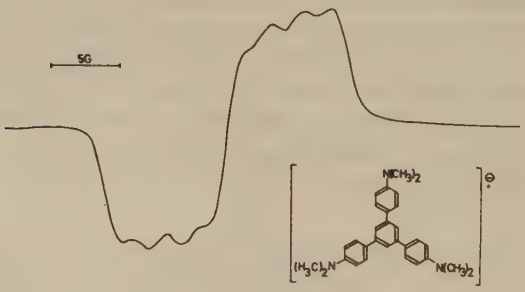


Abb.20 ESR-Spektrum des durch Reduktion von Verbindung 11 mit Kalium/Natrium in THF erhaltenen Radikals

Offenbar überlagern sich die Kopplungen von Wasserstoff- und Stickstoffatomen zu stark, daß kein Linienspektrum resultieren kann und sich keine Schlüsse auf die Spindichteverteilung des ungepaarten Elektrons im erhaltenen Radikal ziehen lassen. Aus der Andeutung einer Feinstruktur könnte man auf 7 Kopplungen schließen, die auf die 3 Stickstoffatome

zurückzuführen wären. Das Radikal ist unter Stickstoff äußerst stabil; auch nach mehreren Monaten war durch erneute ESR-Messung praktisch keine Abnahme der Radikal-Konzentration festzustellen.

3. Versuche zur Darstellung eines Radikals durch Oxydation des 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzols (11)

Diese Versuche haben schließlich zu keinem Radikal geführt, obwohl eine große Zahl von Oxydationsmitteln herangezogen wurde. Zunächst erschienen Silberperchlorat und Jod brauchbar[29]. Hierauf wurde vom höheren Oxydationspotential des dreiwertigen Golds, sodann von Blei-IV-Verbindungen (Bleidioxid, Bleitetraacetat, Bleitetrabenzoat) ein positives Ergebnis erwartet. Weiterhin wurde die Radikalbildung mit Hilfe eines variablen elektrischen Potentials in einer Elektrolysezelle der Firma Varian versucht. Ein Versuch mit Triphenylphenoxyl blieb ebenso erfolglos. Literaturhinweise über die Anwendung von Chloranil[31)32)] und Tetracyanäthylen[33)] zur oxydativen Radikalbildung an chemisch ähnlichen Systemen führten schließlich zur Heranziehung auch dieser beiden Verbindungen zu meinen Versuchen am 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol (11).

Die Reaktionen wurden in ESR-Meßröhrchen ausgeführt. Als Lösungsmittel wurden aber auch polare Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran und Acetonitril, verwendet.

In einzelnen Fällen ist nach dem Zusammenbringen von Verbindung 11 und Oxydationsmittel in der Lösung eine Verschiebung der Lichtabsorption in den sichtbaren Wellenbereich zu beobachten; ein ESR-spektroskopischer Nachweis eines Radikals konnte aber in keinem Fall erbracht werden. Es ist jedoch anzunehmen, daß das 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol durchaus mit dem Oxydationsmittel reagiert

hat, wofür die veränderten Lichtabsorptionen sprechen; hervorgehoben sei das Verschwinden der roten Farbe der Triphenylphenoxyl-Lösung in Gegenwart von Verbindung 11.

V. Bemerkung zum NMR-Verhalten der 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl-Verbindungen

Die 18 Methylprotonen dieser Verbindungen sollten auf den ersten Blick chemisch so gleichartig sein, daß sie im NMR-Spektrum ein einfaches Signal ergeben. Tatsächlich zeigt auch die erste von mir im NMR-Spektrum analysierte Verbindung, das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-nitrobenzol (13) ein einfaches Signal bei 3,00 ppm (Abb.5). Der Resonanzbereich aromatischer Protonen liegt hier etwa zwischen 7,8 und 6,7 ppm; deutlich unterscheiden sich die den Aminstickstoffatomen benachbarten 6 Arylprotonen von den übrigen 8 aromatischen Protonen. Wie erwartet ist das Verhältnis der Integrale aliphatischer und aromatischer Protonen 18 : 14.

Überraschung löste aber das NMR-Spektrum des aus dieser Nitroverbindung 13 hergestellten Amins 14 aus (Abb.7): Im Resonanzgebiet aliphatischer Protonen liegt nicht mehr ein einzelnes, sondern ein aufgespaltenes Signal mit einer chemischen Verschiebung von ca. 2 Hz vor. Dieser Befund legte nun eine eingehende Überprüfung der Verbindung 14, ihres Reinheitsgrades und überhaupt des Reaktionsschrittes 13→14 (katal. Hydrierung) nahe, jedoch bestand hierauf nicht mehr der geringste Zweifel am Vorliegen des reinen 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilins (14). Inzwischen konnte aber festgestellt werden, daß viele andere 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl-Verbindungen

ebenfalls eine chemische Verschiebung der aliphatischen Protonen-Resonanz aufweisen. Das aus dem Amin 14 dargestellte Diacetat 21 zeigt wieder ein einheitliches Singulett (Abb.11). Nach ihren Methylprotonen-Signalen lassen sich also die beschriebenen Verbindungen in 2 Gruppen einteilen:

1. einheitliches Resonanz-Signal

Nitrobenzol 13	Abb. 5
Amin-diacetat 21	Abb.11
Benzolverbindung 11	Abb.19

2. zwei Resonanz-Signale

Amin 14	Abb. 7
Amin-benzoat 20	Abb. 9
Disulfid 10	Abb.17

Zum Integralverhältnis dieser doppelten Resonanz ist nichts Genaues zu sagen, weil die Verschiebung so gering ist, daß die Integrale mit dem benutzten NMR-Gerät nicht scharf abzugrenzen sind; man kann aber in den meisten Fällen ein Verhältnis 1 : 2 abschätzen.

Dieselben Beobachtungen konnte ich nun auch an entsprechenden Verbindungen machen, die in den peripheren Kernen mit Methoxygruppen substituiert sind: Ein aufgespaltenes Signal der Methoxyprotonen zeigt das 2,4,6-Tris-(4'-methoxyphenyl)-anilin und das 2,4,6-Tris-(4'-methoxyphenyl)-phenol-acetat (Abb.21), während die Methoxyprotonen des 2,4,6-Tris-(4'-methoxyphenyl)-anilin-diacetats (22) sich in einem einheitlichen Signal äußern (Abb.22).

Es ist schwierig, dieses unterschiedliche Verhalten im NMR-Spektrum aus den wenigen vorliegenden Beispielen allein zu deuten. Zwar ist einleuchtend, daß unter dem Einfluß des

Substituenten in 1-Stellung die o,o'-ständigen Phenylkerne stärker aus der Ebene herausgedreht werden können und die

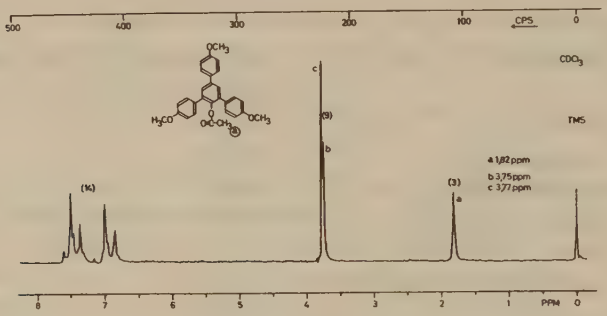


Abb.21 NMR-Spektrum von 2,4,6-Tris-(4'-methoxyphenyl)-phenolacetat

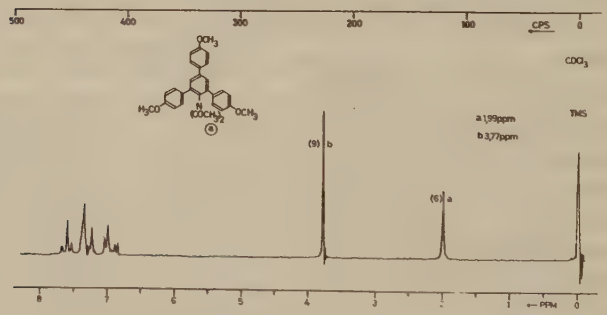


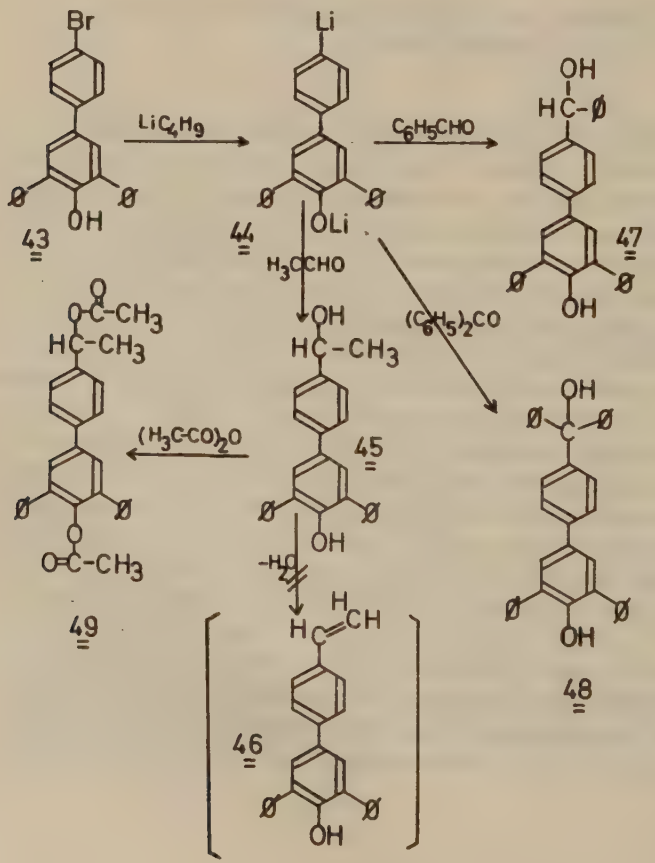
Abb.22 NMR-Spektrum von 2,4,6-Tris-(4'-methoxyphenyl)-anilin-diacetat (22)

dadurch gegenüber dem p-ständigen Arylrest veränderten Mesomerieverhältnisse im NMR-Spektrum als chemische Verschiebung sichtbar werden; es ergeben sich aber Widersprüche beim Versuch, die Abhängigkeit einer Verschiebung von der chemischen Natur bzw. von der sterischen Beschaffenheit des jeweiligen Substituenten in 1-Stellung herzuleiten.

VI. Versuche zur Darstellung von Polymeren des 2,4,6-Triphenylphenoxyls

Polymere Radikale wurden vielfach beschrieben[34-42]; in den überwiegenden Fällen handelt es sich bei den Veröffentlichungen um die Beobachtung von ESR-Absorptionen nach Bestrahlung bestimmter Polymerer, die teilweise mit geeigneten Zusätzen versehen waren[34-39]. Darstellungen von stabilen Polyradikalen auf chemischem Wege beschreibt D.BRAUN[41) 42)]. Ausgehend von Poly-4-fluorstyrol stellte er ein Poly-3,5-dinitro-4-(2,2-diphenylhydrazil)-styrol dar, das durch Oxydation in ein Stickstoff-Polyradikal übergeht[41]. Kohlenstoff-Polyradikale konnten ebenfalls von D.BRAUN[42] durch Polymerisation von Vinylverbindungen des Triphenylcarbinols, Überführung des Polytriphenylcarbinols in das Chlorid und Behandlung mit Zink-Pulver erhalten werden.-Über Sauerstoff-Polyradikale ist nichts bekannt; in diesem Teil der Arbeit sollte nun versucht werden, einen Weg zur Darstellung eines Polymeren des von K.DIMROTH und Mitarbeitern[3] erstmals beschriebenen 2,4,6-Triphenylphenoxyls zu finden. Da mit diesen Versuchen angestrebt wurde, das Redox-Gleichgewicht zwischen 2,4,6-Triphenylphenol und 2,4,6-Triphenylphenoxyl für Austauschreaktionen auf Säulen zugänglich zu machen, sollte also ein schwerlösliches Harz von hohem Molekularge-

wicht mit möglichst vielen Triphenylphenol-Substituenten erhalten werden. Ein einfacher Weg zu einem solchen Polymeren schien durch die Einführung einer Vinylgruppe in je ein Molekül 2,4,6-Triphenylphenol und anschließende Polymerisation gegeben zu sein. Die Einführung einer Vinylgruppe in einen peripheren Phenylkern des 2,4,6-Triphenylphenols sollte durch Dehydratation der entsprechenden Hydroxyäthyl-Verbindung erreicht werden.



Ein 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-phenol (45) wäre durch Reaktion von Acetaldehyd mit 2,6-Diphenyl-4-(4'-lithiumphenyl)-lithiumphenolat (44) darzustellen; K.-D.RISTOW[43] beschrieb die Umsetzung dieser Lithiumverbindung 44 mit zwei anderen Carbonylverbindungen, Benzaldehyd und Benzophenon, und erhielt dabei die Verbindungen 47 und 48.

Von einer Vinylverbindung 46 wird recht hohe Reinheit erwartet, wenn zur Erreichung des bei der Polymerisation angestrebten hohen Polymerisationsgrades ein vorzeitiger Kettenabbruch so weit wie möglich verhindert werden soll.

Versuche zur Darstellung von 2,6-Diphenyl-4-(4'-vinylphenyl)-phenol (46)

1. 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-phenol (45)

Das aus dem 2,4,6-Triphenylphenol leicht zugängliche 2,6-Diphenyl-4-(4'-bromphenyl)-phenol (43)[44] wurde nach der von K.-D.RISTOW[43] beschriebenen Darstellung in das 2,6-Diphenyl-4-(4'-lithiumphenyl)-lithium-phenolat (44) überführt. Zur Suspension dieser Verbindung in Äther tropfte ich langsam eine Acetaldehyd-Lösung zu; hierbei bildet sich ein tiefgelber Niederschlag, der durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure hydrolysiert wurde, wobei sich das freie Phenol 45 bildet. Durch Chromatographie an einer Kieselgel-Säule mit Benzol-Essigsäureäthylester kann es sehr rein, jedoch stets nur als Öl oder glasig erstarrte Substanz erhalten werden.

Sein IR-Spektrum weist neben der scharfen Absorptionsbande aromatischen Hydroxyls bei 2,85μ außerdem eine für aliphatische Hydroxylgruppen charakteristische Absorptionsbande bei 3,0μ auf. - Im NMR-Spektrum sind die folgenden

5 Absorptionen zu unterscheiden:

a Dublett bei 1,44 ppm b Singulett bei 1,67-2,22 ppm
c Quartett bei 4,84 ppm d Singulett bei 5,51 ppm
e Absorptionsspektrum aromatischer Protonen bei 7,0-7,8 ppm

a und c haben die gleiche Kopplungskonstante (6,5 Hz). Die Signale lassen sich dem 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-phenol in der durch Buchstaben veranschaulichten Weise zuordnen (Abb.24). Durch Acetylierung der Verbindung 45 konnte diese Zuordnung erhärtet werden.

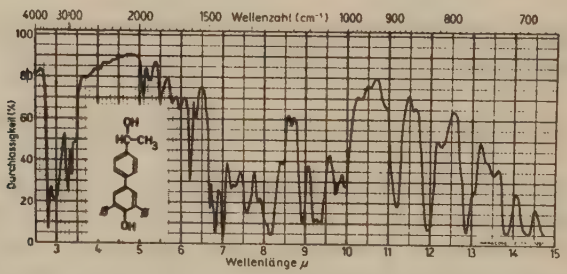


Abb.23 IR-Spektrum von 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-phenol (45) (Film)

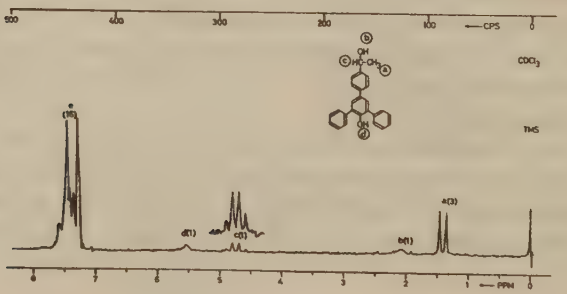


Abb.24 NMR-Spektrum von 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-phenol (45)

2. 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-acetoxyäthyl)-phenyl]-phenol-acetat (49)

Das Phenol 45 läßt sich mit Acetanhydrid/Natriumacetat nahezu quantitativ acetylieren. Obwohl nach der Reinigung (Kieselgel, Benzol-Essigsäureäthylester) bei der Dünnschichtchromatographie nur ein einziger Fleck gefunden wurde, konnte auch das Acetat 49 nicht kristallisiert werden.
In seinem IR-Spektrum treten statt der Hydroxylabsorptionen zwei starke Carbonylbanden bei 5,79 und 5,67 μ auf.

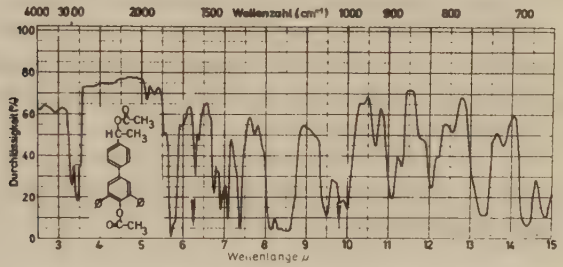


Abb.25 IR-Spektrum von 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-acetoxyäthyl)-phenyl]-phenol-acetat (49) (Film)

Die im NMR-Spektrum auftretenden Signale lassen sich eindeutig dem 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-acetoxyäthyl)-phenyl]-phenol-acetat (49) in folgender Weise zuordnen (Abb.26):

a Dublett bei 1,55 ppm
b Singulett bei 1,76 ppm
c Singulett bei 2,04 ppm
d Quartett bei 5,93 ppm
e Spektrum aromatischer Protonen bei 7,1-7,8 ppm

a und b haben die gleiche Kopplungskonstante.

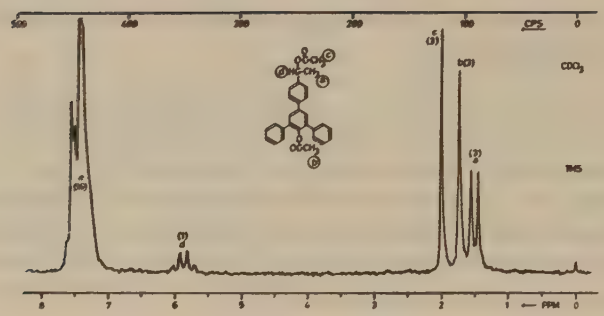


Abb.26 NMR-Spektrum von 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-acetoxyäthyl)-phenyl]-phenol-acetat (49)

Bemerkenswert ist die starke chemische Verschiebung des Protons d in diesem Acetat 49 gegenüber dem in Verbindung 45 um 1,1 ppm nach niederem Feld.

3. Versuche zur Darstellung von 2,6-Diphenyl-4-(4'-vinyl-phenyl)-phenol (46)

Die Bildung der Vinylgruppe durch Abspaltung eines Moleküls Wasser aus dem vorliegenden sekundären Alkohol 45 sollte glatt verlaufen; allgemein nimmt die Leichtigkeit der Wasser-Eliminierung vom primären zum tertiären Alkohol hin zu. Es wurden mehrere Eliminierungsmöglichkeiten am 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-phenol (45) erprobt:

a) Kochen mit 85%iger Phosphorsäure unter Stickstoff bis ca. 200°C

b) Kochen mit einem Gemisch von 85%iger Phosphorsäure und Acetanhydrid

c) Kochen mit Phosphoroxychlorid in Pyridin[45]

d) Erhitzen mit Borsäure bis ca. 300°C[46]

Schließlich wurde noch ein Versuch zur pyrolytischen Eliminierung eines Moleküls Essigsäure aus dem Diacetat 49 unternommen. Während der Pyrolyse sollte ein Verdünnungsmittel zugegen sein; daher wurde Verbindung 49 in Dekalin gelöst und gekocht. Da jedoch keine Umsetzung festzustellen war, wurde das in Dekalin gelöste Diacetat im zugeschmolzenen Bombenrohr auf 300-350°C erhitzt, wobei sich das Diacetat zwar umsetzt, jedoch nicht in der gewünschten Richtung.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Aus den Dünnschichtchromatogrammen der bei den gesamten Eliminierungs-Versuchen erhaltenen Rohprodukte ging hervor, daß lediglich für das bei der Reaktion mit 85%iger Phosphorsäure erhaltene Produkt aufgrund der Rf-Werte die Möglichkeit zu einer chromatographischen Abtrennung von einer Vielzahl von Nebenprodukten besteht (Kieselgel-Säule, Benzol-Cyclohexan 6/1). Doch auch das so isolierte Umsetzungsprodukt kann nicht als eine Vinylverbindung identifiziert werden. Aus dem IR-Spektrum(Abb.27) und auch aus den Analysen ist ersichtlich, daß zunächst die Abspaltung eines Moleküls

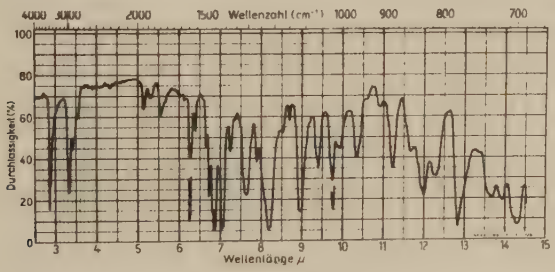


Abb.27 IR-Spektrum des aus dem Versuch zur Wasser-Eliminierung aus Verbindung 45 erhaltenen Produkts (Film)

Wasser erfolgt ist; die für das aliphatische Hydroxyl charakteristische breite IR-Absorptionsbande bei 3μ bzw. die Carbonylbande (beim Pyrolyseversuch mit Verbindung 49) ist nicht mehr vorhanden, während die scharfe Bande aromatischen Hydroxyls bei 2,85μ weiterhin existiert. Die Analysenwerte sind zwar schlecht, deuten aber beim Vergleich mit den Werten der Ausgangsverbindung 37 in Richtung auf die Abspaltung eines Moleküls Wasser.

Es besteht die Vermutung, daß die isolierte Verbindung nicht stabil und durch Produkte stetiger Umwandlung verunreinigt ist. Dies geht auch aus dem NMR-Spektrum hervor, das mit letzter Sicherheit den Nachweis von Vinylprotonen liefern sollte. Mit Brom ist eine Vinylgruppe nicht eindeutig nachzuweisen. In dem für Vinylprotonen erwarteten Resonanzbereich sind nur Andeutungen von Signalen vorhanden (Abb.28), die zudem nicht die für die Vinylgruppierung erwarteten Aufspaltungen aufweisen. Zum Vergleich wurde das NMR-Spektrum des Styrols aufgenommen (Abb.29).

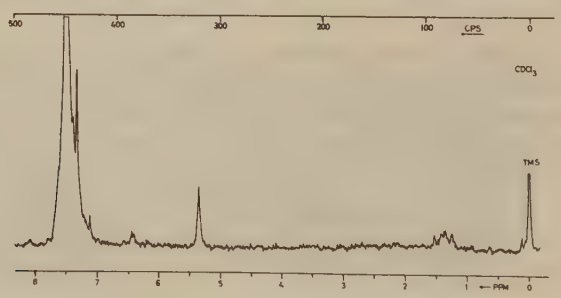


Abb.28 NMR-Spektrum des aus dem Versuch zur Wasser-Eliminierung aus Verbindung 45 erhaltenen Produkts

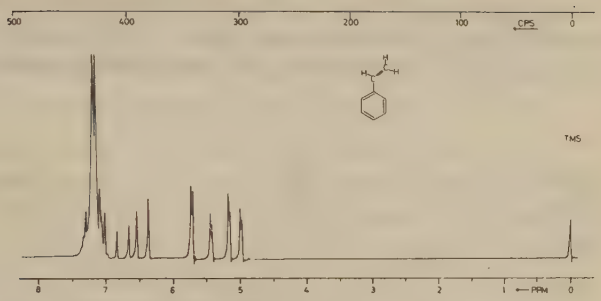


Abb.29 NMR-Spektrum des Styrols, zum Vergleich herangezogen (gemessen ohne Lösungsmittel)

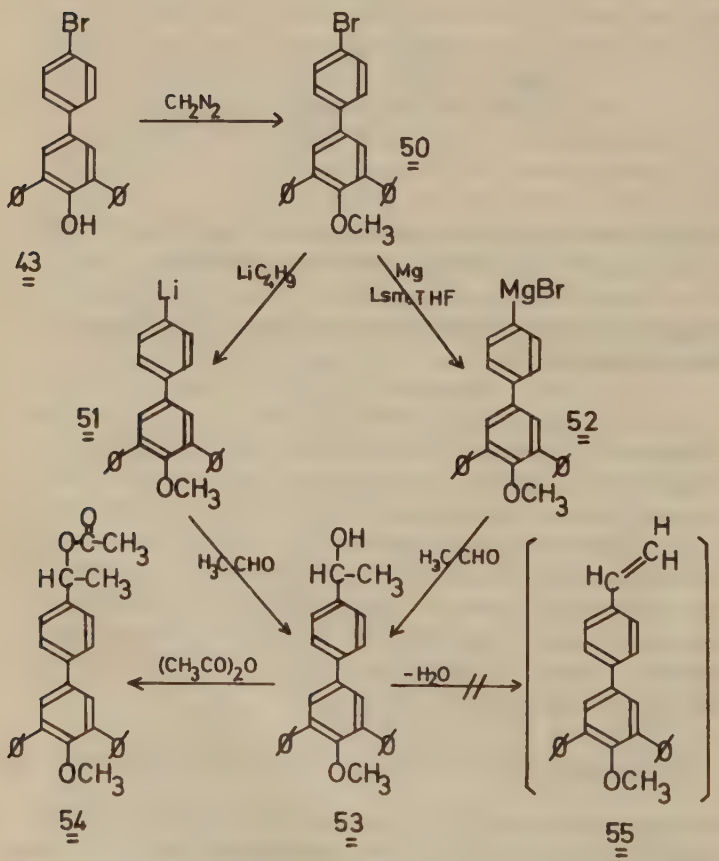
Versuche zur Darstellung von 2,6-Diphenyl-4-(4'-vinylphenyl)-anisol (54)

Da unter den geschilderten Bedingungen keine für die angestrebte Polymerisation geeignete Vinylverbindung des 2,4,6-Triphenylphenols zu erhalten ist, sollte nun noch versucht werden, die entsprechende Vinylverbindung des 2,4,6-Triphenylphenyl-methyläthers darzustellen. Durch die Methylierung des aromatischen Hydroxyls sollten die bei der Vinylierung durch die freie Hydroxylgruppe möglichen Nebenreaktionen ausgeschlossen werden, zumal auch bei der später durchzuführenden Polymerisation diese Methyl-Schutzgruppe erforderlich sein dürfte.

1. 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-anisol (53)

Es kann aus dem 2,6-Diphenyl-4-(4'-bromphenyl)-anisol (50) sowohl über die entsprechende Lithiumverbindung 51 analog

der beschriebenen Gewinnung des 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-phenols (45) als auch über die Grignardverbindung 52 durch Umsetzung mit Magnesium in Tetrahydro-



furan dargestellt werden[47]. Die Ausgangsverbindung 50 ist aus dem 2,6-Diphenyl-4-(4'-bromphenyl)-phenol (43) mittels Diazomethan leicht zugänglich[47].

a) Darstellung über Lithiumverbindung 51:

Das 2,6-Diphenyl-4-(4'-bromphenyl)-anisol (50) wurde, gelöst in Äther, unter Stickstoff mit einer Lösung von n-Butyllithium in n-Heptan versetzt, wobei die Lösung eine rotorange Farbe annimmt. Sodann wurde der Acetaldehyd zugetropft, worauf ein gelber Niederschlag anfällt, der durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert wurde. Auch nach Reinigen an Kieselgel in Benzol-Essigsäureäthylester kann das 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-anisol (53) nicht kristallisiert erhalten werden.

b) Darstellung über Grignardverbindung 53:

Unter Stickstoff wurde Tetrahydrofuran, dem Magnesium-Späne zugesetzt worden waren, zum Sieden erhitzt. Nachdem die Grignardreaktion durch einige Tropfen einer Äthylmagnesiumbromid-Lösung in Gang gekommen war, wurde eine Lösung des 2,6-Diphenyl-4-(4'-bromphenyl)-anisols (50) in Tetrahydrofuran zugetropft. Nach 4-stündigem Kochen wurde bei Zimmertemperatur der Acetaldehyd tropfenweise zugesetzt und schließlich weiter wie unter (a) beschrieben verfahren.

Der Weg b bietet gegenüber Weg a den Vorteil einer günstigeren Trennbarkeit des Rohprodukts auf der Kieselgel-Säule, da die Rf-Werte der Nebenprodukte von Rohprodukt b sich hinreichend vom Rf-Wert der zu isolierenden Verbindung unterscheiden; diese Verhältnisse liegen bei Rohprodukt a nicht ganz so günstig. - Durch die IR- und NMR-Spektren (Abb.30 und 31) erweisen sich die beiden nach Weg a und b erhaltenen Verbindungen als identisch. Bei 3μ befindet sich im IR-Spektrum eine breite Absorptionsbande der alipha-

tischen Hydroxylgruppe. -Obwohl durch die Analyse ein zu niedriger Kohlenstoffwert gefunden wurde, geht aus dem NMR-Spektrum eindeutig hervor, daß das 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-anisol (53) vorliegt:

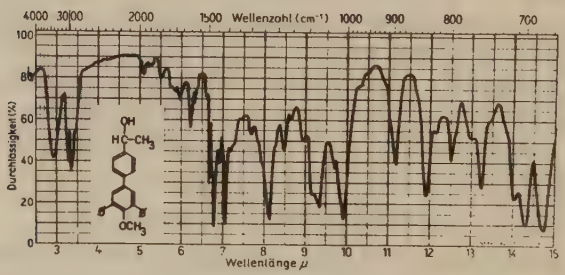


Abb.30 IR-Spektrum von 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-anisol (52) (Film)

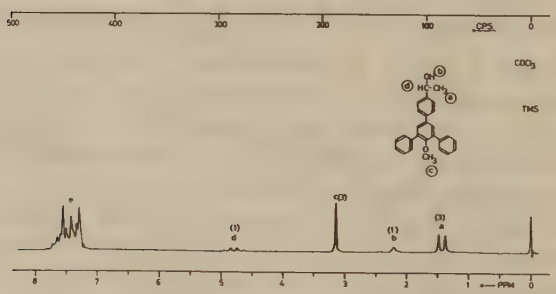


Abb.31 NMR-Spektrum von 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-anisol (52)

a Dublett bei 1,42 ppm b Singulett bei 2,20 ppm
c Singulett bei 3,13 ppm d Quartett bei 4,78 ppm
e Resonanzspektrum aromatischer Protonen bei 7,2-7,8 ppm

gleiche Kopplungskonstante bei Dublett a und Quartett d

2. 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-acetoxyäthyl)-phenyl]-anisol (54)

Das 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-anisol (53) wurde durch Kochen mit Acetanhydrid/Natriumacetat leicht zum entsprechenden Acetat 54 umgesetzt. -Im IR-Spektrum (Abb.32) tritt bei der erhaltenen Verbindung eine starke Carbonylbande bei 5,80 μ auf.- Im NMR-Spektrum (Abb.33) liegen die Verhältnisse vor, wie sie von einem 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-acetoxyäthyl)-phenyl]-anisol (54) erwartet werden:

a Dublett bei 1,54 ppm b Singulett bei 2,04 ppm
c Singulett bei 3,18 ppm d Quartett bei 5,93 ppm

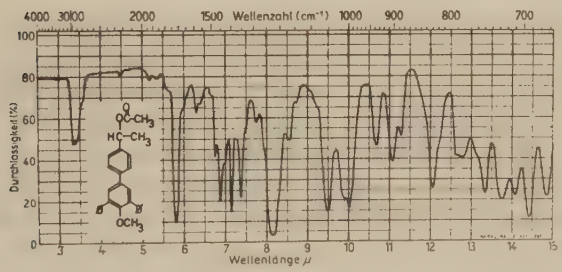


Abb.32 IR-Spektrum von 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-acetoxyäthyl)-phenyl]-anisol (54) (Film)

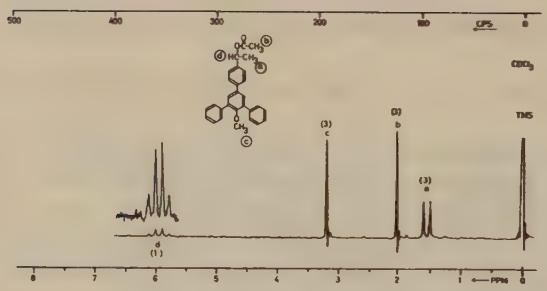


Abb.33 NMR-Spektrum von 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-acetoxyäthyl)-phenyl]-anisol (54)

3. Versuch zur Darstellung von 2,6-Diphenyl-4-(4'-vinylphenyl)-anisol (55)

Das 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-anisol (52) wurde unter Stickstoff mit 85%iger Phosphorsäure bis zu 250°C erhitzt. Die durch Auftrennung des Rohprodukts auf einer Kieselgel-Säule (Benzol-Cyclohexan) isolierte Verbindung enthält nicht mehr die aliphatische Hydroxylgruppe, wie aus dem IR-Spektrum hervorgeht. Aus dem NMR-Spektrum geht jedoch hervor, daß die Eliminierung der Hydroxylgruppe nicht zu der erwarteten Vinylverbindung führt.

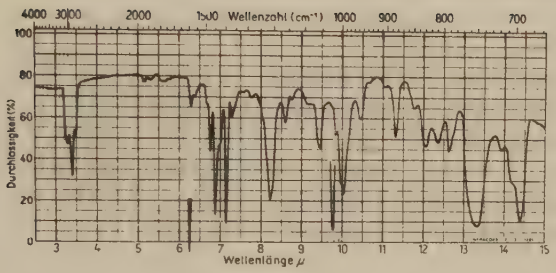


Abb.34 IR-Spektrum des aus dem Versuch zur Wasser-Eliminierung aus Verbindung 53 erhaltenen Produkts (Film)

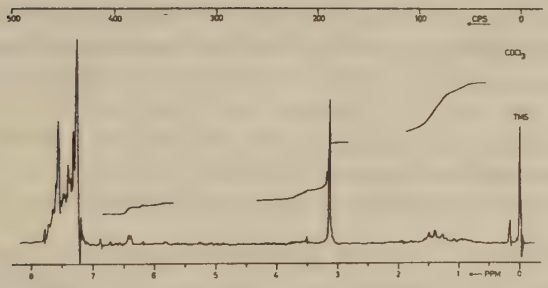


Abb.35 NMR-Spektrum des aus dem Versuch zur Wasser-Eliminierung aus Verbindung 53 erhaltenen Produkts

VII. Zusammenfassung

Das chemische Verhalten des 1,3,5-Triphenylbenzol-Systems wird durch 3 Dimethylamino-Substituenten in den 4'-Stellungen der peripheren Kerne offenbar wesentlich verändert, sodaß die in diesem System vielfach bewährten Reaktionen hier manchmal anders verlaufen. Zwar konnte ich aus dem 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-pyrylium-fluoborat (19), das sich schon durch seine Farbe stark von anderen Pryryliumsalzen unterscheidet, durch Nitromethan-Kondensation das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14) darstellen, doch ist das Pyryliumsalz 19 nicht mehr elektrophil genug, um unter den üblichen Reaktionsbedingungen mit den schwächeren Basen Amin und Phosphin zu Pyridin- bzw. Phosphorin-Verbindungen zu reagieren.- Die "Phenolverkochung" nach Diazotieren des Anilins 14 führte schließlich nicht zu dem erwarteten 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenol (9). Ich konnte nachweisen, daß das abweichende Verhalten nicht in dem vorangehenden Schritt der Diazotierung zu suchen ist; denn aus dem Anilin 14 konnten über die Stufe des Diazonium-Kations andere Verbindungen, wie das Di-[2,4,6-tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl]-disulfid (10) und das 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol (11), dargestellt werden.

Ausgehend von Disulfid 10 wurde versucht, ein Radikal des einbindigen Schwefels zu erhalten, da die Dimethylamino-Substituenten gegenüber dem früher von G.OOSTERLOO untersuchten 2,4,6-Triphenylphenylsulfid-System günstigere Bedingungen schaffen sollten. Es gelang aber auch hier nicht, ein bei Raumtemperatur beständiges Schwefel-Radikal nachzuweisen.

Es wurde dann die Darstellung eines Polymeren mit 2,4,6-Triphenylphenoxyl-Gruppen versucht. Hierzu habe ich zunächst 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-phenol (45) und daraus 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-anisol (53) aus den entsprechenden Bromverbindungen mittels n-Butyl-lithium/Acetaldehyd dargestellt. Die bei der Wasser-Eliminierung aus 45 und 53 erhaltenen Produkte erweisen sich aber nicht als die erwarteten Vinylverbindungen, ermöglichten also auch nicht die Herstellung von Polymeren.

Das aus dem Anilin 14 über das Diazoniumsalz durch Reduktion erhaltene 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol (11) sollte mit geeigneten Oxydations- bzw. Reduktionsmitteln besonders stabile Kationen- bzw. Anionen-Radikale liefern. Die Oxydation von 11 führte aber nur zu Verbindungen ohne Radikalcharakter. Die Reduktion mit einer Kalium-Natrium-Legierung lieferte dann aber ein sehr stabiles Anionen-Radikal, dessen ESR-Spektrum keine Hyperfeinstruktur ergab.

EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkung

Schmelzpunkte
wurden mit dem Heizmikroskop RCH der Firma C. Reichert, Wien bestimmt.

Verbrennungsanalysen
wurden bei Dr.Ing. A. Schoeller, Kronach/Obfr., Ilse Beetz, Kronach/Obfr., Dr. O. Pfundt, Göttingen, Firma Beller, Göttingen und A. Bernhardt, Mülheim/Ruhr ausgeführt.

IR-Spektren
wurden mit dem Infracord IR 137 gemessen,

Spektren im sichtbaren Bereich und UV-Spektren am Spektrographen Beckmann DK 2,

NMR-Spektren am Gerät Varian S-60 A,

ESR-Spektren am Gerät V 4501/A.

Die chromatographischen Trennungen an Kieselgel-Säulen wurden mit Kieselgel S der Firma Riedel-de Haen AG, Akt.-Stufe I durchgeführt.

Beschreibung der Versuche

1. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-pyrylium-fluoborat (19)

47,2 g (0,16 Mol) 4,4-Bis-dimethylamino-chalkon (17) und 26,4 g (0,16 Mol) 4-Dimethylamino-acetophenon (15) oder 24,0 g (0,16 Mol) 4-Dimethylamino-benzaldehyd (16) und 52,8 g (0,32 Mol) 4-Dimethylamino-acetophenon werden in einem Rundkolben gut miteinander vermischt und mit 100 ml konz. Schwefelsäure unter Rühren 2-3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch nimmt man sodann im 3-4fachen Volumen Wasser auf, versetzt die erhaltene tiefviolettblaue Lösung mit 500 ml 40%iger wässriger Fluoborwasserstoffsäure und läßt 2-3 Tage stehen. Hierbei fällt das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-pyrylium-fluoborat (19) in metallisch glänzenden, flachen Prismen aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet werden. Die Kristalle schmelzen bei 323-327°C unter Zersetzung.

Ausbeute: 36 g (45% d.Th.)

$C_{29}H_{32}N_3OBF_4$ (525,42) Ber.: C 66,29 H 6,14 N 8,00
Gef.: C 65,93 H 6,45 N 7,83

2. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-nitrobenzol (13)

In einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Dreihalskolben werden zu einer Lösung von 35 g (66,5 mMol) 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-pyrylium-fluoborat (19) in 200 ml Nitromethan 220 ml einer heißen ca. 1n Lösung von Kalium-tert-butylat in tert-Butanol zugetropft. Der Kolbeninhalt färbt sich zunächst tiefrot; allmählich schei-

det sich dann Kaliumfluoborat in braunen Flocken ab. Man erhitzt noch 45 Minuten unter Rückfluß und saugt schließlich das Kaliumfluoborat ab. Das noch heiße Filtrat wird mit soviel heißem Wasser versetzt, bis gerade eine schwach milchige Trübung bleibt; beim Erkalten scheidet sich dann das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-nitrobenzol (13) in feinen gelben Nadeln ab. Es wird auf einer Kieselgel-Säule mit Benzol-Essigsäureäthylester (10:1) gereinigt. Aus Isopropanol umkristallisiert schmilzt die Nitroverbindung 13 bei 203°C.

Ausbeute: 13 g (40% d.Th.)

2,800 mg Subst.: 7,682 mg CO_2 1,690 mg H_2O
3,129 mg Subst.: 0,323 ccm N_2 22,9°C 748,1 Torr

$C_{30}H_{32}N_4O_2$ (480,6) Ber.: C 74,97 H 6,71 N 11,66
Gef.: C 74,61 H 6,75 N 11,73

3. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14)

13 g (27 mMol) 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-nitrobenzol (13) werden in 250 ml Dioxan gelöst und mit Raney-Nickel im Hochdruckautoklaven unter 100 Atm. Wasserstoffdruck bei 50°C 24 Stunden lang gerührt. Das Amin 14 ist in Dioxan schwerer löslich als die Nitroverbindung, sodaß es zu einem großen Teil zusammen mit dem Katalysator im festen Rückstand verbleibt. Diesen Rückstand behandelt man mit Eisessig, wobei das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14) mit grüner Farbe in Lösung geht. Es wird vom Raney-Nickel abfiltriert, mit 2n Natronlauge wieder ausgefällt und der erhaltene Niederschlag mit dem aus der Dioxanlösung isolierten Rohprodukt vereinigt. In einer Benzol-Essigsäureäthylester-Lösung (10:1) wird auf einer Kieselgel-Säule gereinigt. Aus Ligroin erhält man schließlich feine

Nädelchen vom Schmelzpunkt 213-214°C.

Ausbeute: 10 g (82% d.Th.)

3,862 mg Subst.:	11,341 mg CO_2	2,610 mg H_2O
4,309 mg Subst.:	0,475 ccm N_2	22,5°C 752 Torr

$C_{30}H_{34}N_4$ (450,6)	Ber.: C 79,96	H 7,61	N 12,43
	Gef.: C 80,14	H 7,55	N 12,58

4. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin-benzoat (20)

0,5 g (1,1 mMol) 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14) werden in Pyridin gelöst und unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit 1 ml (ca. 7 mMol) Benzoylchlorid versetzt. Es wird noch 1 Stunde lang nachgerührt und schließlich in Eiswasser eingegossen; hierbei scheidet sich ein Öl ab, das mit Eisessig/Natronlauge umgefällt wird. Nach der Auftrennung dieses Rohprodukts auf einer Kieselgel-Säule in Benzol-Essigsäureäthylester (10:1) und Umkristallisation aus Isopropanol fällt das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin-benzoat (20) in farblosen Prismen aus.

Ausbeute: 0,34 g (55% d.Th.)

2,559 mg Subst.:	7,483 mg CO_2	1,550 mg H_2O
3,445 mg Subst.:	0,301 ccm N_2	20,4°C 739,3 Torr

$C_{37}H_{38}N_4O$ (554,71)	Ber.: C 80,11	H 6,91	N 10,10
	Gef.: C 79,8	H 6,8	N 9,88

5. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin-diacetat (21)

1 g (2,2 mMol) 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14) wird in 30 ml Essigsäureanhydrid gelöst und mit 0,1 g was-

serfreiem Natriumacetat 1 Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Man gießt schließlich auf Eis, wobei ein öliges Rohprodukt anfällt; die Ausfällung wird durch Neutralisieren der Lösung mit 2n Natronlauge vervollständigt. Man löst in Benzol-Essigsäureäthylester (20:1), chromatographiert auf einer Kieselgel-Säule und kristallisiert aus Isopropanol um, wobei das 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin-diacetat (21) in farblosen Prismen erhalten wird.

Ausbeute: 1,05 g (88% d.Th.)

2,253 mg Subst.: 6,290 mg CO_2 1,415 mg H_2O
2,641 mg Subst.: 0,241 ccm N_2 20,3°C 739,4 Torr

$C_{34}H_{38}N_4O_2$ (534,68) Ber.: C 76,37 H 7,16 N 10,48
Gef.: C 76,2 H 7,0 N 10,32

6. Versuch zur Darstellung von 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenol (9)

10 g (22 mMol) 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14) werden in 150 ml Eisessig heiß gelöst und unter Rühren und Kühlen mit 20 ml konz. Schwefelsäure tropfenweise derart versetzt, daß anfangs die Temperatur 70°, zuletzt 20°C beträgt. Sodann kühlt man auf ca. 0°C ab, wobei man einen Kristallbrei erhält, der aber im Verlauf der Diazotierung nach und nach wieder in Lösung geht. Es wird bei 0-5°C mit einer Lösung von 4,2 g (60 mMol) Natriumnitrit in 60 ml Wasser diazotiert, die man im Verlauf von 1 Stunde unter kräftigem Rühren zutropft. Das Reaktionsgemisch färbt sich schnell tiefrotbraun. Nach 2-stündigem Nachrühren wird zur Zerstörung überschüssigen Natriumnitrits mit 5 g Amidosulfonsäure versetzt. Man filtriert die erhaltene Diazoniumsalz-Suspension unter Kühlung

und läßt sie schließlich in 250 ml kochende 40%ige Schwefelsäure unter kräftigem Rühren einfließen. Es wird noch 10 Minuten gekocht und nach Abkühlen mit 2n Natronlauge neutralisiert, wobei sich das Reaktionsprodukt in gelben Flocken abscheidet; es wird auf einer Aluminiumoxid-Säule (neutral, Akt-Stufe I) in Benzol-Essigsäureäthylester (20:1) aufgetrennt. Das Hauptprodukt fällt, aus Ligroin oder Isopropanol umkristallisiert, in zunächst farblosen, später gelblichen Nadeln an, die bei 191-196°C schmelzen.

Ausbeute: 2 g (20% d.Th.)

3,809 mg Subst.: 11,277 mg CO_2 2,665 mg H_2O
4,190 mg Subst.: 0,447 ccm N_2 22,8°C 748,0 Torr

4,067 mg Subst.: 11,763 mg CO_2 2,730 mg H_2O
3,148 mg Subst.: 0,333 ccm N_2 21,5°C 755 Torr

4,019 mg Subst.: 11,649 mg CO_2 2,720 mg H_2O
3,704 mg Subst.: 0,390 ccm N_2 21,5°C 755,0 Torr

$C_{30}H_{33}N_3O$ (451,59)	Ber.:	C 79,78	H 7,37	N 9,31	= 96,46
$C_{30}H_{33}N_4OH$	Ber.:	C 77,22	H 7,35	N 12,01	= 96,58
	Gef.:	C 78,90	H 7,65	N 12,13	= 98,68
		C 78,94	H 7,50	N 12,12	= 98,56
		C 79,12	H 7,56	N 12,14	= 98,82
		C 79,5	H 7,51	N 12,10	= 99,11

Die Verbindung enthält also mehr Stickstoff, als dem Phenol zukommen würde. Möglicherweise handelt es sich um das dem Wurstersalz entsprechende Oxydationsprodukt; doch gelang es nicht, durch Reduktion das Ausgangsamin zurück zu erhalten. Die Konstitution der sicher nicht reinen Verbindung konnte nicht geklärt werden.

7. Versuch zur Acetylierung der nach Versuch 6 erhaltenen Substanz 23

1 g von Produkt 23 wird in Gegenwart von 0,1 g wasserfreien Natriumacetats mit 15 ml Acetanhydrid 45 Minuten lang unter Rückfluß gekocht; das hierbei abgeschiedene Öl wird, gelöst in Benzol-Essigsäureäthylester (10:1), der Chromatographie unterworfen (Kieselgel). Das hierbei isolierte Hauptprodukt läßt sich aus Ligroin umkristallisieren; man erhält so eine gelbe, bei 127-130°C schmelzende Substanz.

4,143 mg Subst.: 11,403 mg CO_2 2,670 mg H_2O
3,656 mg Subst.: 0,285 ccm N_2 23,5°C 743,5 Torr

Gef.: C 75,12 H 7,21 N 8,78

8. Versuch zur Darstellung von 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-diazonium-fluoborat (24)

2,5 g (5,5 mMol) 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14) werden in Chloroform gelöst und mit 3,5 g 50%iger ätherischer Fluoborwasserstoffsäure tropfenweise versetzt, wobei sich eine farblose Suspension bildet. Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren tropft man 0,4 g (4 mMol) in Chloroform gelöstes Äthylnitrit zu. Es entsteht eine dunkelblau gefärbte Lösung, aus der sich ein gelber Niederschlag abscheidet; er wird unter Stickstoff abgesaugt und ist sehr hygroskopisch.

9. Di-[2,4,6-tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl]-disulfid (10)

12 g (26 mMol) 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14) werden in 100 ml heißem Eisessig gelöst und in

der Hitze unter Rühren mit 18 ml konz. Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen auf 0-5°C fällt ein Kristallbrei an; bei dieser Temperatur wird langsam eine Lösung von 2,5 g (36 mMol) Natriumnitrit in 50 ml Wasser unter starkem Rühren zugetropft. Bald nach Beginn der Diazotierung löst sich der Kristallbrei wieder auf; die Lösung färbt sich tiefrotbraun. Es wird noch 2 Stunden nachgerührt. Zur Entfernung von überschüssigem Natriumnitrit versetzt man mit 5 g Amidosulfonsäure. Schließlich wird die Lösung unter Kühlen filtriert. Schon während der Diazotierung bereitet man durch Einleiten von Schwefeldioxid in 50 ml Eisessig eine 30%ige Schwefeldioxid-Eisessig-Lösung und eine Lösung von 2,5 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ in wenig Wasser. In einen Erlenmeyerkolben gießt man nun nacheinander unter Umschwenken die Schwefeldioxid-Lösung, die Kupfer-II—chlorid-Lösung und die tiefrotbraune Diazoniumsalz-Lösung; hierbei färbt sich das Reaktionsgemisch grün. Man läßt noch 2 Tage bei 40°C stehen und fällt schließlich mit 2n Natronlauge aus. Die Reinigung dieses Rohprodukts durch Umkristallisieren muß wegen schlechter Kristallisationseigenschaften in folgender Weise durchgeführt werden: Das Rohprodukt wird in Benzol gelöst, und in einer Destillationsapparatur wird zu dieser Lösung Ligroin unter gleichzeitigem Abdestillieren des Benzols zugetropft. Hierbei fällt das Disulfid 10 in gelben Nadeln an. Nach zweimaligem Umkristallisieren schmilzt es bei 168-170°C.

Ausbeute: 3,2 g (31% d.Th.)

3,754 mg Subst.: 10,651 mg CO_2 2,405 mg H_2O
3,494 mg Subst.: 0,273 ccm N_2 24,2°C 746,1 Torr

$C_{60}H_{64}N_6S_2$ (933,35) Ber.: C 77,22 H 6,91 N 9,00 S 6,87
Gef.: C 77,44 H 7,16 N 8,81 S 6,91

10. 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-thiophenol-acetat (39)

2 g (2,2 mMol) Di-[2,4,6-tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl]-disulfid (10) werden in 20 ml Eisessig gelöst und in der Siedehitze mit 1 g Zink-Staub versetzt. Man kocht 30 Minuten unter Rückfluß, filtriert vom Zink-Staub ab und versetzt mit 60 ml Pyridin. Unter Rühren werden sodann 0,4 g (2,4 mMol) Acetylchlorid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 30 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten rührt man in 200 ml Eiswasser ein; hierbei fällt das Rohprodukt als gelbe Substanz aus. Nach dreimaligem Umkristallisieren schmilzt das schließlich in gelben Nadeln vorliegende 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-thiophenol-acetat (39) bei 119-121°C.

Ausbeute: 1,15 g (53% d.Th.)

1,703 mg Subst.: 4,710 mg CO_2 1,045 mg H_2O
1,610 mg Subst.: 0,32 ml $BaCl_2$ (0,305)

$C_{32}H_{35}N_3OS$ (509,72) Ber.: C 75,40 H 6,92 S 6,25
Gef.: C 75,5 H 6,8 S 6,06

11. Versuch zur Darstellung eines 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl-sulfenyl-Radikals

Eine Lösung von 1 g (1 mMol) Di-[2,4,6-tris-(4'-dimethylaminophenyl)-phenyl]-disulfid (10) in 100 ml Benzol wird unter Kühlung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 254 nm einer Labor-Tauchlampe+ bestrahlt. Eine Verschiebung der Lichtabsorption der schwach gelben Lösung ist auch

+ Labor-Tauchlampe NK/6/20 der Quarzlampengesellschaft m.b.H. Hanau/M.

nach längerer Zeit nicht festzustellen. Ebenso kann ESR-spektroskopisch in einer Probe dieser Lösung Radikalbildung nicht nachgewiesen werden.

12. 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol (11)

Eine aus 3 g (6,5 mMol) 2,4,6-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-anilin (14) in der üblichen Weise mit 40 ml Eisessig, 6,3 ml konz. Schwefelsäure und 0,9 g (13 mMol) in 20 ml Wasser gelöstem Natriumnitrit hergestellte Diazoniumsalz-Lösung wird in der Kälte tropfenweise in eine angesäuerte wässrige Lösung von 5 g Natriumhypophosphit eingerührt, die mit etwa 0,1 g Kupfer-II-sulfat versetzt ist. Es wird schließlich langsam auf ca. 100°C erhitzt; hierbei verschwindet allmählich die tiefrotbraune Farbe der Diazoniumsalz-Lösung. Man neutralisiert mit 2n Natronlauge; der so erhaltene Niederschlag wird chromatographisch auf einer Kieselgel-Säule gereinigt. Aus Ligroin umkristallisiert erhält man das 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol (11) in farblosen Blättchen.

Ausbeute: 1,5 g (52% d.Th.)

4,069 mg Subst.:	12,354 mg CO_2	2,845 mg H_2O
3,383 mg Subst.:	0,288 ccm N_2	23,6°C 747,5 Torr

$C_{30}H_{33}N_3$ (435,57)	Ber.:	C 82,72	H 7,64	N 9,65
	Gef.:	C 82,80	H 7,81	N 9,63

13. Darstellung eines Radikals durch Reduktion des 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzols (11)

0,4-0,5 mg (ca. 10^{-3} mMol) 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzol werden in ein ESR-Meßröhrchen mit einer Alu-

minium-Folie so eingebracht, daß die Substanz erst zu einem späteren Zeitpunkt mit einer ebenfalls im Röhrchen befindlichen Kalium-Natrium-Legierung (unter Tetrahydrofuran) vereinigt werden kann. Daher wird die Aluminium-Folie mit der locker eingebetteten Substanz so eingeführt, daß sie in der oberen Röhrchenhälfte verklemmt haften bleibt und nicht mit dem Lösungsmittel in Berührung kommt. Um die Möglichkeit des Herabsinkens der Folie ganz auszuschließen, wird das Röhrchen durch Ausziehen etwa in der Mitte verengt. Das Tetrahydrofuran wird durch Durchleiten eines trocknen Stickstoffstroms von Sauerstoff befreit. Nach Vereinigung der Reaktionspartner erhält man schließlich eine tiefviolette Lösung, in der sich am ESR-Gerät ein Radikal nachweisen läßt.

14. Versuche zur Darstellung eines Kationen-Radikals durch Oxydation des 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzols (11)

Die Oxydationsversuche werden in ESR-Meßröhrchen durchgeführt. Oxydationsmittel und Verbindung 11 bringt man in die Röhrchen so ein, daß sie erst zu einem späteren Zeitpunkt vereinigt werden können. Hierzu verwendet man zweischenklige ESR-Röhrchen, in deren kugelig auslaufendem Schenkel das Oxydationsmittel und in den anderen die Lösung des 1,3,5-Tris-(4'-dimethylaminophenyl)-benzols (11) eingetragen wird. Diese Lösung befreit man von Sauerstoff durch wiederholtes Ausfrieren im Vakuum und Auftauen. In den meisten Fällen aber wird das Lösungsmittel mit Hilfe eines trocknen Reinstickstoff-Stroms in der bei dem Reduktionsversuch geschilderten Weise (S.63) vom Sauerstoff befreit. Die bei dieser Reduktion statt des zweischenkligen Röhrchens verwendete Anordnung wird auch bei einigen Oxydationsversuchen an 11 herangezogen.

Die Lösungsmittel werden zur Absolutierung über kleine Aluminiumoxid-Säulen direkt in die Meßröhrchen eingefüllt, und zwar jeweils ca. 1 ml. Die Einwaagen an Verbindung 11 betragen etwa 4 mg, sodaß also 10^{-2}molare Lösungen vorliegen. Über Natriumdraht getrocknetes Benzol eignet sich hier nicht als Lösungsmittel; es muß ein Benzol verwendet werden, das vorher über eine Aluminiumoxid-Säule absolutiert und durch Kochen und Abdestillieren über Bleidioxid von Reduktionsmitteln befreit wurde. Bei Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel muß die ESR-Messung in sogenannten Flachzellen der Firma Varian erfolgen, durch die die von polaren Flüssigkeiten verursachten Energieverluste im Magnetfeld herabgesetzt werden.
Nachfolgend eine Zusammenstellung der herangezogenen Oxydationsmittel, der jeweils verwendeten Lösungsmittel und der beobachteten Farbverschiebungen:

Oxydationsmittel	Lösungsmittel	beobachtete Farbe
Silberperchlorat	Benzol	gelb
Jod	"	(rotbraun)
Gold-III-chlorid	"	gelb
Bleidioxid	"	gelb
Bleitetrabenzoat	"	grün
Bleitetraacetat	"	gelbgrün
Triphenylphenoxyl	"	farblos
Chloranil	" ,THF, Acetonitril	blaugrün
Tetracyanäthylen	Acetonitril	blaugrün
elektr. Potential	Acetonitril	gelb

15. 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-phenol (45)

10 g (25 mMol) 2,6-Diphenyl-4-(4'-bromphenyl)-phenol (43) werden in 250 ml absolutem Äther gelöst. Man läßt innerhalb von 30 Minuten unter Überleiten von trocknem Stickstoff und

Rühren 16 ml einer 20%igen Lösung von n-Butyl-lithium (50 mMol) in n-Heptan zutropfen. Die anfänglich klare Lösung trübt sich nach vorübergehender Orangefärbung; es wird eine Suspension von 2,6-Diphenyl-4-(4'-lithiumphenyl)-lithiumphenolat (44) erhalten, die noch weitere 30 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt wird. Hierauf tropft man unter starkem Rühren eine Lösung von 4 g (90 mMol) frisch destilliertem Acetaldehyd in Äther langsam zu. Hierbei bildet sich ein gelber Niederschlag, der abgesaugt und durch Schütteln mit 2n Schwefelsäure hydrolysiert wird. Nach Ausäthern, Trocknen mit Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels liegt ein braunes Öl vor, das durch Chromatographie an einer Kieselgel-Säule mit Benzol-Essigsäureäthylester (10:1) gereinigt wird. Die erhaltene Verbindung kristallisiert nicht; sie liegt stets nur als Öl oder glasartig erstarrte Substanz vor.

Ausbeute: 3,2 g (35% d.Th.)

3,066 mg Subst.: 9,530 mg CO_2 1,745 mg H_2O

$C_{26}H_{22}O_2$ (366,44) Ber.: C 85,21 H 6,05
Gef.: C 84,84 H 6,36

16. 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-acetoxyäthyl)-phenyl]-phenol-acetat (49)

2 g (5,5 mMol) 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-phenol (45) werden in 25 ml Essigsäureanhydrid gelöst und mit etwa 0,1 g trocknem Natriumacetat versetzt. Man kocht 45 Minuten unter Rückfluß und gießt schließlich auf Eis. Es scheidet sich ein Öl ab, das in Benzol-Essigsäureäthylester (10:1) auf einer Kieselgel-Säule gereinigt wird. Das Acetat 49 kann nicht zur Kristallisation gebracht werden; es liegt als

glasig erstarrte Substanz vor.

Ausbeute: 2,2 g (88% d.Th.)

3,999 mg Subst.: 11,679 mg CO_2 2,050 mg H_2O

$C_{30}H_{26}O_4$ (450,51) Ber.: C 79,98 H 5,82
Gef.: C 79,7 H 5,95

17. Versuche zur Darstellung von 2,6-Diphenyl-4-(4'-vinyl-phenyl)-phenol (46)

a) Erhitzen von Verbindung 45 mit 85%iger Phosphorsäure:

2 g (5,5 mMol) 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-phenol (45) werden mit 10 ml 85%iger Phosphorsäure versetzt und unter Stickstoff langsam zum Sieden erhitzt. Man steigert durch Abziehen von Wasser aus dem Reaktionsgemisch die anfängliche Siedetemperatur von etwa 140°C auf gut 200°C. Bei dieser Temperatur wird noch 30 Minuten gehalten und schließlich nach dem Abkühlen von der wässrigen Phase durch Aufnehmen in Benzol abgetrennt. Das aus der Benzol-Lösung isolierte Produkt wird auf einer Kieselgel-Säule in Benzol-cyclohexan (6:1) gereinigt, kann aber nicht zur Kristallisation gebracht werden.

4,010 mg Subst.: 12,975 mg CO_2 2,135 mg H_2O

$C_{26}H_{20}O$ (348,4) Ber.: C 89,62 H 5,79
Gef.: C 88,33 H 5,94

b) Erhitzen von 45 mit einem Gemisch von 85%iger Phosphorsäure und Acetanhydrid:

1 g (2,7 mMol) 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-phenol (45) wird mit 10 ml eines Gemischs von 85%iger Phosphor-

säure und Acetanhydrid (5:1) 30 Minuten unter Stickstoff bei 150-200°C gekocht. Man rührt in Eiswasser ein; das hierbei als Öl anfallende Rohprodukt wird durch Ausschütteln mit Benzol abgetrennt.

c) Erhitzen von 45 mit Phosphoroxychlorid:

1 g (2 mMol) des Phenols 45, gelöst in 4 ml Pyridin, wird mit einer Lösung von 8 ml Phosphoroxychlorid in 8 ml Pyridin unter Rühren tropfenweise versetzt und 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Man gießt auf Eis und extrahiert das anfallende Öl mit Benzol.

d) Erhitzen von 45 mit Borsäure:

0,95 g (2,6 mMol) 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-phenol (45) werden mit 0,16 g (2,6 mMol) Borsäure gut vermischt und unter Stickstoff langsam bis 300°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird noch 1 Stunde gehalten. Nach dem Abkühlen nimmt man in Benzol auf.

e) Versuch zur Abspaltung eines Moleküls Essigsäure durch Pyrolyse des Diacetats 49:

1 g 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-acetoxyäthyl)-phenyl]-phenol-acetat (49) wird in 50 ml Dekalin im Bombenrohr 1-2 Stunden auf 300-350°C erhitzt und aufgearbeitet.

18. 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-anisol (53)

a) über Lithiumverbindung 51

5 g (12 mMol) 2,6-Diphenyl-4-(4'-bromphenyl)-anisol (50) werden in 125 ml absolutem Äther gelöst. Unter Stickstoff werden innerhalb von 30 Minuten 8 ml einer 20%igen Lösung von n-Butyl-lithium (25 mMol) in n-Heptan zugetropft; dabei nimmt die Lösung eine rotorange Farbe an. Man rührt

noch 30 Minuten bei Zimmertemperatur. Hierauf wird langsam eine Lösung von 2,5 g (60 mMol) frisch destilliertem Acetaldehyd zugetropft, wobei die rotorange Farbe der Lösung langsam nach gelb umschlägt und schließlich ein gelblicher Niederschlag ausfällt. Er wird abfiltriert und durch Schütteln mit 2n Schwefelsäure hydrolysiert. Man reinigt das nach Ausäthern, Trocknen mit Natriumsulfat und Abziehen des Äthers anfallende ölige Rohprodukt in Benzol-Essigsäureäthylester (10:1) auf einer Kieselgel-Säule. Die so erhaltene Verbindung 53 kann nur als Öl oder glasartig erstarrte Substanz isoliert werden.

Ausbeute: 1,2 g (27% d.Th.)

b) Über die Grignardverbindung 52

Unter Stickstoff erhitzt man 1 g Magnesium-Späne mit 10 ml Tetrahydrofuran zum Sieden. Nach Zugabe von 5 Tropfen einer Lösung von Äthylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran kommt die Grignard-Reaktion in Gang. Hierauf werden 5 g (12 mMol) 2,6-Diphenyl-4-(4'-bromphenyl)-anisol (50), gelöst in 40 ml Tetrahydrofuran, zugetropft. Man hält 4 Stunden am Rückfluß und filtriert schließlich unter Stickstoff vom Magnesium ab. Zu der so erhaltenen Lösung von Verbindung 52 wird bei Zimmertemperatur unter Rühren langsam eine Lösung von 2,5 g (60 mMol) Acetaldehyd in 20 ml Tetrahydrofuran tropfenweise zugesetzt. Man arbeitet das Reaktionsgemisch wie unter (a) beschrieben auf.

Ausbeute: 1,4 g (30% d.Th.)

3,955 mg Subst.:		12,195 mg CO_2	2,315 mg H_2O
$C_{27}H_{24}O_2$	(380,46)	Ber.: C 85,23	H 6,36
		Gef.: C 84,4	H 6,5

19. 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-acetoxyäthyl)-phenyl]-anisol (54)

0,5 g (1,3 mMol) 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-anisol (53) werden in 10 ml Essigsäureanhydrid gelöst und mit etwa 0,1 g trocknem Natriumacetat versetzt. Die Reaktion und Reinigung des Acetylierungsprodukts führt man wie auf S.66 beschrieben durch. Das Acetat 55 kann ebenfalls nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Ausbeute: 0,47 g (85% d.Th.)

4,279 mg Subst.: 12,899 mg CO_2 2,425 mg H_2O

$C_{29}H_{26}O_3$ (422,50) Ber.: C 82,44 H 6,20
Gef.: C 80,39 H 6,35

20. Versuch zur Darstellung von 2,6-Diphenyl-4-(4'-vinyl-phenyl)-anisol (55)

Hierzu wird das 2,6-Diphenyl-4-[4'-(α-hydroxyäthyl)-phenyl]-anisol (53) wie auf S.67 beschrieben mit 85%iger Phosphorsäure behandelt und das entstehende Rohprodukt aufgetrennt, wobei eine ebenfalls nicht kristallisierende, glasig erstarrte Substanz erhalten wird.

4,160 mg Subst.: 13,401 mg CO_2 2,300 mg H_2O

$C_{27}H_{22}O$ (362,45) Ber.: C 89,47 H 6,12
Gef.: C 87,9 H 6,18

Literaturverzeichnis

1) W.UMBACH, Dissertation Marburg 1962
2) K.DIMROTH, W.UMBACH und H.THOMAS, Ber. 100,132 (1967)
3) K.DIMROTH, F.KALK und G.NEUBAUER, Ber. 90,2058 (1957)
4) H.THOMAS, Diplomarbeit 1966 und Dissertation Marburg 1968
5) G.OOSTERLOO, Dissertation Marburg 1958
   K.DIMROTH und G.OOSTERLOO, Angew.Chem. 70,165 (1958)
6) MWIZINGER, Helv.Chim.Acta 39,5 (1956)
7) A.T.BALABAN, C.R.Acad.Sc. 256,4239 (1962)
8) K.DIMROTH, G.BRÄUNIGER und G.NEUBAUER, Ber. 90,1634 (1957)
9) G.MÄRKL, Angew.Chem. 78,907 (1966)
10) N.GREIF, Dissertation Marburg 1967
11) R.SCHRÖTER, zitiert ohne Literaturangabe in HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1957, 4. Auflage, Bd. XI/1, Stickstoffverbindungen II, S.688
12) Zusammenfassende Übersicht in HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1965, 4. Auflage, Bd. X/3, Stickstoffverbindungen I, S.32/37
13) L.E.SMITH und H.L.HALLER, J.Amer.chem.Soc. 61,143 (1939)
14) M.MATRKA und F.NAVRÁTIL, Coll.czechoslov.chem.Commun. 28,1073 (1963)
15) K.SCHROMM, Dissertation Marburg 1961
16) H.LECHER, Ber. 48,524,1425 (1915), 58,417 (1925)
17) A.SCHÖNBERG, E.RUPP und W.GUMLICH, Ber. 66,1932 (1933)
18) V.FRANZEN, Ber. 88,1697 (1955)
19) G.CUTFORD und P.SELWOOD, J.Amer.chem.Soc. 70,278 (1948)
20) U.SCHMIDT und A.MÜLLER, Angew.Chem. 75,299 (1963)
21) U.SCHMIDT, K.KABITZKE, K.MARKAU und A.MÜLLER, Liebigs Ann.Chem. 672,78 (1964)
22) U.SCHMIDT und A.MÜLLER, Liebigs Ann.Chem. 672,90 (1964)
23) U.SCHMIDT, Angew.Chem. 76,629 (1964)

24) Y.KURITA und W.GORDY, J.Chem.Phys. 34,282 (1961)
25) W.RUNDEL und K.SCHEFFLER, Angew.Chem. 77,220 (1965)
26) J.K.S.WAN, Chem.Comm. 1967,429
27) H.MEERWEIN, G.DITTMAR, R.GÖLLNER, K.HAFFNER, F.MENSCH und O.STEINFORT, Ber. 88,1697 (1955)
28) Zusammenfassende Übersicht in HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1965, 4. Auflage, Bd. X/3, Stickstoffverbindungen I, S.131
29) P.SMEJTEK, J.HONZL und V.METALOVA, Coll.czechoslov.chem. Commun. 30,3875 (1965)
30) K.DIMROTH und F.W.STEUBER, Angew.Chem. 79,410 (1967)
31) D.BIJL, H.KAINER und A.C.ROSE-INNES, Naturwissensch. 41,303 (1954)
32) J.W.EASTMAN, G.ENGELSMA und M.CALVIN, J.Amer.chem.Soc. 84,1339 (1962)
33) W.LIPTAY, G.BRIEGLEB und K.SCHINDLER, J.Chem.Phys. 30,765 (1959)
34) A.HENGLEIN und M.BOYSEN, Makromol.Chemie 20,83 (1956)
35) D.W.OVENALL, J.Polimer.Sci. 49,225 (1961)
36) R.E.FLORIN et al., Trans.Faraday Soc. 56,1304 (1960)
37) Z.KURI und H.UEDA, J.Polimer.Sci. 50,349 (1961)
38) V.A.LUKHOVITZKII et al., Vysokomol Soedin 8(11),1932 (1966)
39) L.A.WALL, Chem.Abstr. 61,8430e (1964)
40) A.A.BERLIN, Otdel.Kim.Nauk 1959,1674
41) D.BRAUN, I.LOFFLUND und H.FISCHER, Angew.Chem. 73,710 (1961)
42) D.BRAUN und J.FAUST, Angew.Chem. 78,905 (1966)
43) K.-D.RISTOW, Dissertation Marburg 1963
44) K.SCHLÖMER, Dissertation Marburg 1959
45) R.O.C.NORMAN und C.B.THOMAS, J.chem.Soc.(London) 1967,1115
46) G.L.CONNOR und H.R.NACE, J.Amer.chem.Soc. 77,1578 (1955)
47) K.H.BLÖCHER, Dissertation Marburg 1961

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. K. D i m r o t h,

unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, danke ich sehr herzlich für seine wertvollen Ratschläge, seine persönliche Hilfe und die stets großzügige Förderung und Unterstützung.

Lebenslauf

Am 28. Februar 1936 wurde ich als Sohn des verstorbenen Zahnarztes Waldemar Schultz und seiner Ehefrau Marianne, geb. Erdmann, in Naumburg/Saale geboren.

Von 1942 bis 1950 besuchte ich die Grundschule, zunächst bis 1945 in Krone/Kr. Bromberg in Westpreußen, darauf in Naumburg/Saale. Seit 1950 war ich Schüler der Oberschule Naumburg/Saale, an der ich am 26. Juni 1954 die Reifeprüfung ablegte. Nachdem ich mich von Oktober 1954 bis August 1955 als Lehrling der Chemie in Bitterfeld betätigt hatte, begab ich mich nach Westberlin, um dort am 14. September 1955 die Ergänzungsprüfungen zum SBZ-Abitur abzulegen. Am 7. Mai 1956 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Freien Universität Berlin und legte dort am 9. Juni 1960 die Diplomchemiker-Vorprüfung und am 28. Oktober 1964 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Meine Diplomarbeit ("Über die Hydrolyse von Niobsäurepentaäthylester in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Trichloressigsäure") fertigte ich in der Zeit von August 1963 bis August 1964 am Anorganisch-Chemischen Institut der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. K.F. Jahr an.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 1965 bis Dezember 1967 am Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. K. Dimroth.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Broser, Dimroth, Engel, Jahr, Lassen, Lautsch, Manecke, Mehnert, Plieth, Schenk, Schmid, Stranski, Überreiter, Vetter, Witt.